

اثر زمان آسیاکاری و افزودن آلیاژ 25 Ce-75Ni بر خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم تولیدی به روش آلیاژسازی مکانیکی

فاطمه زهرا اکبرزاده و محمد رجبی*

گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۲/۱۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۴/۲۵)

چکیده- در این تحقیق، ماده کامپوزیتی با ترکیب هیدرید منیزیم-۱۰ درصد وزنی (۲۵ سریم-۷۵ نیکل) با آسیاکاری پودر هیدرید منیزیم و آلیاژ سریم-نیکل که به روش ذوب مجدد قوسی تحت خلاء تولید شده است، تهیه شد. اثر زمان آسیا و افزودنی بر ساختار هیدرید منیزیم شامل اندازه کریستالیت، کرنش شبکه و اندازه ذره و همچنین خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت‌های حاصل ارزیابی شد و با هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده مقایسه شد. نشان داده شد که افزودن آلیاژ ۲۵ سریم-۷۵ نیکل به هیدرید منیزیم منجر به اندازه ذره کوچک‌تر می‌شود. به‌عنوان یک نتیجه، دمای واجذب هیدرید منیزیم فعال شده مکانیکی، از ۳۴۰ به ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد برای کامپوزیت یک (پنج ساعت آلیاژسازی مکانیکی) و به ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد برای کامپوزیت دو (۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی) کاهش یافته است. بهبود بیشتر در دمای واجذب کامپوزیت یک می‌تواند مربوط به اندازه ذرات ریزتر و مقدار بیشتر فاز Mg_2NiH_4 مرتبط باشد که با نتایج آنالیزی محاسبه شده مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی: هیدرید منیزیم، آلیاژ سریم-نیکل، دمای واجذب هیدروژن، آلیاژسازی مکانیکی.

Effect of Milling Time and 25Ce-75Ni Addition on Hydrogen Desorption Properties of Magnesium Hydride-based Composite Produced by Mechanical Alloying

F. Z. Akbarzadeh and M. Rajabi*

Department of Materials Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

Abstract: *In this study, the composite material with composition of MgH_2 -10 wt% (25Ce-75Ni) has been prepared by co-milling of magnesium hydride powder with Ce-Ni alloy produced by vacuum arc remelting method. The effect of milling time and additive on magnesium hydride structure, i.e. crystallite size, lattice strain and particle size, and also hydrogen desorption properties of obtained composite were evaluated and compared with pure milled MgH_2 . It has been shown that the addition of 25Ce-75Ni alloy to magnesium hydride yielded a finer particle size. As a consequence, the desorption temperature of mechanically activated MgH_2 decreased from 340 °C to 280 °C for composite 1 (5 h mechanical alloying) and to 290 °C for composite 2 (15 h mechanical alloying). Further improvement in the hydrogen desorption temperature of composite 1 can be related to finer particle size and higher Mg_2NiH_4 phase value, which corresponded with calculated enthalpy results.*

Keywords: *MgH_2 , Ce-Ni alloy, Hydrogen desorption temperature, Mechanical alloying.*

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.rajabi@nit.ac.ir

هیدریدهای فلزی به دلیل ذخیره‌سازی ایمن و آسان هیدروژن در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. هیدریدهای پایه منیزیم به علت توانایی ذخیره‌سازی بالای هیدروژن، وزن مخصوص کم و هزینه پایین گزینه‌های مناسبی برای ذخیره‌سازی هیدروژن شناخته می‌شوند [۲-۶]. با این وجود، سینتیک آهسته واکنش منیزیم-هیدروژن در درجه حرارت‌های پایین، مانع استفاده کاربردی از هیدرید منیزیم شده است [۶-۸]. تاکنون، تلاش‌های گسترده‌ای جهت کاهش دمای واکنش هیدروژن و واکنش سریع‌تر جذب/واکنش توسط محققین انجام شده است که عمده آنها بر پایه تغییر ریزساختار به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و یا استفاده از کاتالیزور مناسب (به صورت عنصری و یا ترکیبی) بوده است [۷-۱۱]. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که نیکل و عناصر کمیاب خاکی (به صورت عنصری و یا ترکیب)، در چند سال اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. نیکل و ترکیبات آن به علت هزینه پایین و فعالیت کاتالیزوری بالا در بررسی خواص هیدروژنی هیدریدهای پایه منیزیم مورد توجه بوده که دلیل آن فعالیت مؤثر کاتالیزورهای پایه نیکل به علت میل ترکیبی کاتیون نیکل به سمت هیدروژن و در نتیجه بی‌ثبات کردن پیوندهای هیدروژن-فلز ذکر شده است [۱۱]. لی و همکاران [۱۳] نشان دادند آسیاکاری مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با فلزات انتقالی نسبت به آسیاکاری هیدرید منیزیم خالص بر خواص واکنش هیدروژن مؤثرتر است. آنها نشان دادند که دمای واکنش هیدرید منیزیم با افزودن نیکل تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. در تحقیقی دیگر، شانگ و همکاران [۱۴] گزارش کردند که افزودن نیکل به هیدرید منیزیم منجر به تشکیل ترکیبات بین فلزی مانند Mg_2NiH_4 می‌شود که اثر آن ناپایداری شبکه هیدرید منیزیم است. لازم به ذکر است که دمای واکنش ترکیب Mg_2NiH_4 کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد است و سینتیک واکنش آن از هیدرید منیزیم بسیار سریع‌تر است [۱۲]. در فعالیتی دیگر، سیم‌چی و همکاران [۴] نشان دادند که در طول آسیاکاری،

ذرات نیکل به‌طور همگن در سطح هیدرید منیزیم توزیع می‌شوند که منجر به بهبود سینتیک واکنش هیدروژن می‌شود. در میان عناصر کمیاب خاکی، سریم (و ترکیبات آن) به علت تک الکترون در تراز ۴f، به صورت گسترده‌ای در تجزیه هیدریدها مورد بررسی قرار گرفته‌اند زیرا انتقال الکترون، در جذب و واکنش هیدرید منیزیم مؤثر است [۱۴ و ۱۵]. شانگ و همکاران [۱۴] نشان دادند که تشکیل اکسید سریم در مخلوط هیدرید منیزیم-سریم منجر به تشکیل عیوب سطحی می‌شود که اثر آن بهبود سینتیک واکنش هیدرید منیزیم است. گولیکوفسکی و همکاران [۱۶] گزارش کردند که انرژی فعال‌سازی واکنش هیدروژن در هیدرید منیزیم در حضور اکسید سریم به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. اسماعیل و همکاران [۱۸] نشان دادند که افزودن ۱۰ درصد وزنی سریم به هیدرید منیزیم، انرژی فعال‌سازی را کاهش می‌دهد که نتیجه آن افزایش تجزیه هیدرید در دماهای پایین‌تر است. آنها فعالیت کاتالیزوری ترکیبات $CeH_{2.73}$ و $MgCl_2$ را دلیل بهبود خواص واکنش هیدروژن ذکر کردند. البته ذکر این نکته ضروری است که با توجه به پایداری بالاتر هیدرید سریم نسبت به هیدرید منیزیم، لازم است نتایج آنها توسط محققان دیگر مورد بررسی قرار گیرد. در گزارشی دیگر، لین و همکاران [۱۵] تشکیل نانوذرات $CeH_{2.73}/CeO_2$ را در کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم گزارش کردند و نتیجه گرفتند که ترکیبات سریم با ظرفیت بالا باعث کاهش بیشتر دمای دفع هیدروژن هیدرید می‌شوند.

هدف از مطالعه حاضر، بررسی اثر افزودن ترکیب پایه سریم-نیکل بر خواص دفع هیدروژن کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم است که توسط آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده است. برای این منظور، ترکیب $25Ce-75Ni$ به روش ریخته‌گری تهیه و سپس پودر شد. پودر آلیاژ مذکور همراه با هیدرید منیزیم در آسیای گلوله‌ای پرانرژی در دو زمان متفاوت ۵ و ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شد و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واکنش هیدروژن کامپوزیت حاصل تعیین و با هیدرید منیزیم خالص آسیا شده، مقایسه شد.

۲- مواد و روش تحقیق

پودرهای هیدرید منیزیم (۹۸٪، >۱۰۵ میکرومتر، سیگما آلدريج) و نیکل و سریم (آلفا ایسر) تهیه شدند. برای تهیه کاتالیست با ترکیب وزنی ۷۵Ni-۲۵Ce، پودرهای عنصری با درصد وزنی مشخص برای مدت زمان ۳۰ دقیقه مخلوط شده و سپس به صورت یک شمش با قطر ۱۰ میلی متر فشرده شدند. در مرحله بعد، پودر فشرده شده به روش ذوب مجدد قوسی تحت خلاء (VAR) ذوب و آلیاژسازی شد. برای ایجاد همگنی، عملیات ذوب برای ترکیب مذکور سه مرتبه تکرار شد.

برای ساخت کامپوزیت با ترکیب (۷۵Ni-۲۵Ce) ۱۰wt% MgH₂، ابتدا آلیاژ ریختگی به روش مکانیکی به قطعات کوچک تر تبدیل شده و سپس به مدت یک ساعت در دستگاه آسیای گلوله ای آسیا شد. آلیاژسازی مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با پودر ترکیب آلیاژی در یک آسیای گلوله ای مدل Retsch PM۱۰۰ تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون و در زمان های پنج (کامپوزیت شماره یک) و ۱۵ ساعت (کامپوزیت شماره دو) انجام شد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و سرعت دوران ۳۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. جهت مقایسه، پودر هیدرید منیزیم خالص نیز با شرایط مشابه آسیا شد.

تغییرات فازی نمونه های کامپوزیتی توسط روش پراش پرتو ایکس^۱ با تابش Cu-Kα با نرخ اسکن ۰/۰۲ درجه بر دقیقه تعیین شد. مقادیر اندازه کریستالیت و کرنش شبکه هیدرید منیزیم بتا با بررسی میزان پهن شدگی پیک های پراش اشعه ایکس و به روش ویلیامسون-هال [۱۸] مطابق رابطه زیر به دست آمد:

$$\cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \epsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در آن θ زاویه براگ، λ طول موج پرتو ایکس ($\lambda = 1/5406^\circ \text{A}$)، A مقداری ثابت، ϵ کرنش شبکه، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (برحسب رادیان) و d اندازه کریستالیت است.

تغییر مورفولوژی ذرات پودر در حین آلیاژسازی مکانیکی

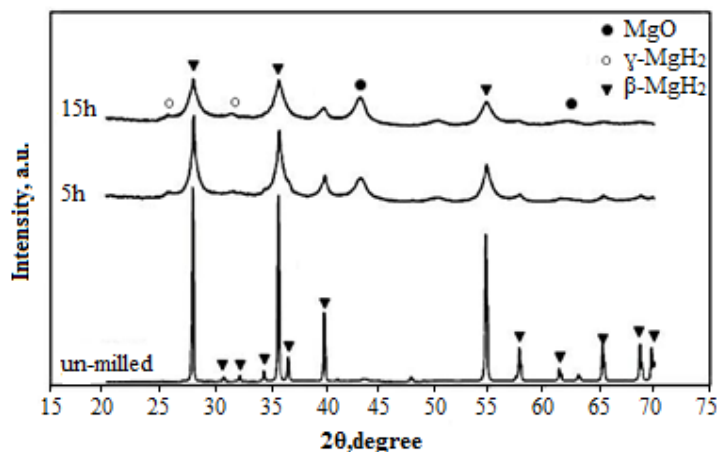
به وسیله میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FE-SEM, Te-Scan, MIRA^۳) مورد مطالعه قرار گرفت. متوسط اندازه ذرات پودر با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویری کلمکس از روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی محاسبه شد. برای تعیین سطح ویژه پودرهای آسیا شده از روش BET^۴ (BET, Blsoro-mini II) استفاده شد. در نهایت، جهت تعیین دمای واجذب هیدروژن، از آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی^۴ (DSC) و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه استفاده شد. همچنین، جهت بررسی رفتار ترمودینامیکی کامپوزیت مورد بررسی، با توجه به سطح زیر نمودار در منحنی های آنالیز حرارتی، مقدار آنتالپی محاسبه و با مقدار آنتالپی هیدرید منیزیم خالص مقایسه شد. برای این منظور با مشخص کردن نقطه شروع و پایان پیک و وصل کردن آنها به یکدیگر، سطح زیر منحنی توسط نرم افزار محاسبه شد که در واقع همان مقدار آنتالپی است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- هیدرید منیزیم خالص

در شکل (۱)، آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده در زمان های پنج و ۱۵ ساعت نشان داده شده است. برای مقایسه، الگوی پراش پرتو ایکس هیدرید منیزیم اولیه (آسیا نشده) نیز در این شکل آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش زمان آسیا، پیک های مربوط به هیدرید منیزیم بتا پهن تر شده و از شدت آنها کاسته شده است. با مشاهده پهن شدن پیک ها می توان نتیجه گرفت که اندازه کریستالیت ها ریزتر شده و یا کرنش های داخلی به وجود آمده است [۴ و ۶]. علاوه بر این، پیک های مربوط به فاز هیدرید منیزیم گاما نیز پس از پنج ساعت آسیا قابل مشاهده است.

فاز هیدرید منیزیم گاما، فازی با ساختار اورتورومبیک است که فازی شبه پایدار از هیدرید منیزیم بتا بوده و عموماً در اثر فشار بالای ناشی از برخورد گلوله های فلزی با ذرات پودر



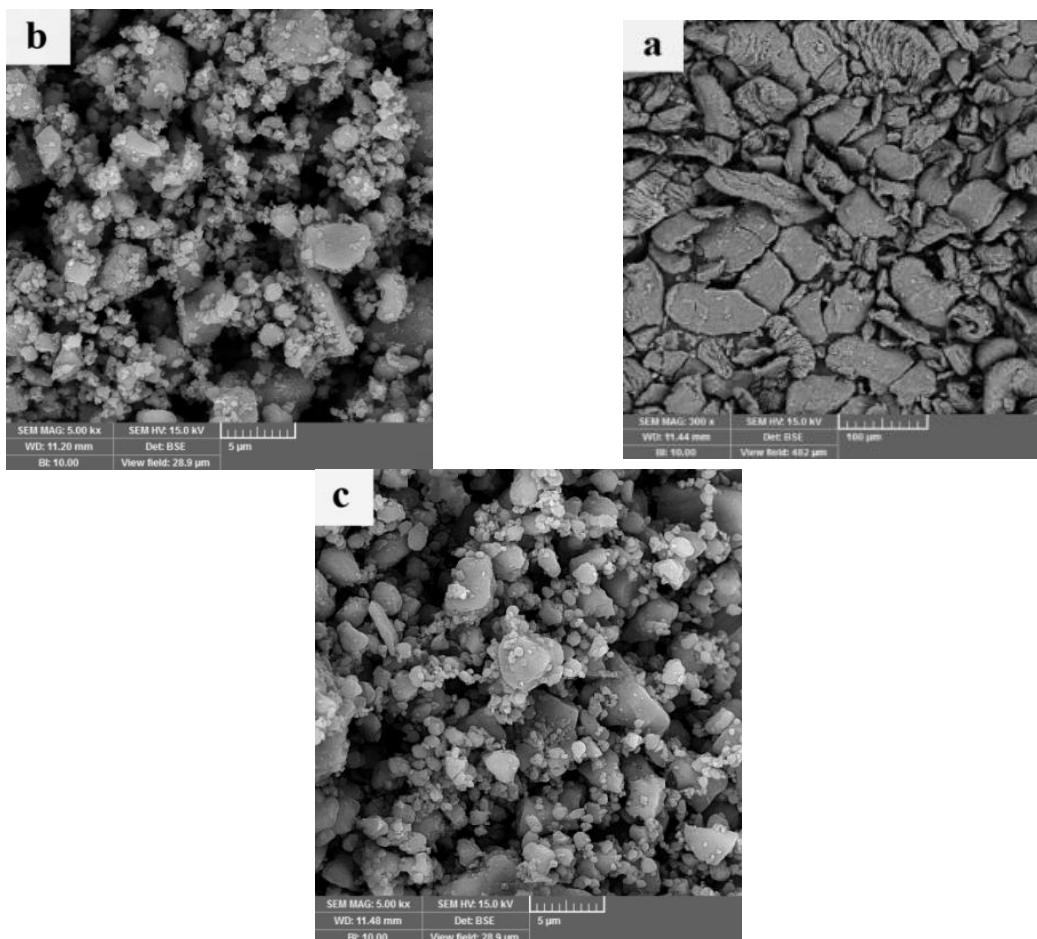
شکل ۱- آنالیز پراش پرتو ایکس هیدرید منیزیم خالص آسیا نشده و آسیا شده در زمان ۵ و ۱۵ ساعت

در شکل (۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی^۵ از مورفولوژی ذرات پودر هیدرید منیزیم قبل و بعد از آسیا نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود پنج ساعت آسیاکاری منجر به تغییر در شکل و مورفولوژی ذرات پودر شده است به گونه ای که اندازه ذرات پودر کاهش یافته و از حالت نامنظم و گوشه دار اولیه به شکل تا حدودی کروی تغییر کرده است. با افزایش زمان آسیا از پنج به ۱۵ ساعت، تغییر قابل توجهی در اندازه ذرات به وجود نیامده است و فقط یکنواختی اندازه ذرات بهبود یافته و اندازه ذرات به یکدیگر نزدیک تر شده است. ذکر این نکته ضروری است که آسیاکاری مکانیکی تا حدودی منجر به آگلومراسیون ذرات پودر شده است.

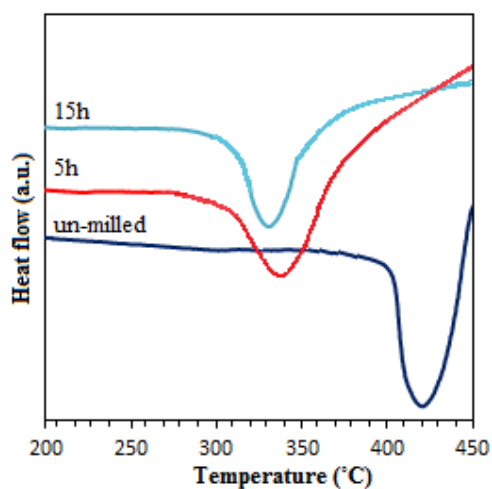
در شکل (۳) نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی مربوط به پودر هیدرید منیزیم در دو حالت قبل و بعد از آسیا نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود آسیاکاری مکانیکی منجر به کاهش دمای پیک و جذب هیدروژن از ۴۲۱ به ۳۴۰ و ۳۳۳ درجه سانتی گراد، به ترتیب بعد از ۵ و ۱۵ ساعت آسیاکاری شده است.

جهت بررسی دقیق تر، نتایج به دست آمده از آزمون های مختلف در جدول (۱) خلاصه شده است. لازم به ذکر است که متوسط اندازه ذرات به کمک نرم افزار کلمکس و از روی

به وجود می آید [۶، ۱۹ و ۲۰]. با مقایسه شدت پیک های هیدرید منیزیم گاما نسبت به هیدرید منیزیم بتا، می توان نتیجه گرفت که مقدار ناچیز هیدرید منیزیم گاما اگر چه تأثیرگذار است اما نمی تواند عامل مهمی در تغییر دمای واجذب باشد [۲]. لازم به ذکر است که تشکیل فاز هیدرید منیزیم گاما در حین آسیاکاری مکانیکی هیدرید منیزیم توسط محققان مختلف گزارش شده است [۴، ۶ و ۲۰-۲۲]. ذکر این نکته ضروری است که با افزایش زمان آسیا، مقدار فاز گاما- هیدرید منیزیم نیز به مقدار ناچیزی افزایش می یابد هر چند که شدت پیک های آن در مقایسه با هیدرید بتا ضعیف تر است [۴ و ۶]. نکته قابل توجه دیگر، مشاهده پیک های مربوط به اکسید منیزیم در نتایج پراش پرتو ایکس است که شدت آن با افزایش زمان آسیا افزایش یافته است. تشکیل این فاز به علت واکنش پذیری و حساسیت بالای هیدرید منیزیم نسبت به اکسیژن است هر چند در حین آسیاکاری، از اتمسفر محافظ آرگون استفاده شده است. تشکیل لایه های اکسیدی در حین آسیاکاری مکانیکی هیدرید منیزیم نیز توسط محققان مختلف گزارش شده و به عنوان یک عامل منفی در خواص دفع هیدروژن شناخته می شود زیرا این لایه های سطحی از خروج اکسیژن و جوانه زنی منیزیم از هیدرید منیزیم جلوگیری می کنند [۲۰ و ۲۱].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی: پودر هیدرید منیزیم الف) آسیاکاری نشده، ب) آسیاکاری شده برای زمان ۵ ساعت و ج) آسیاکاری شده برای زمان ۱۵ ساعت

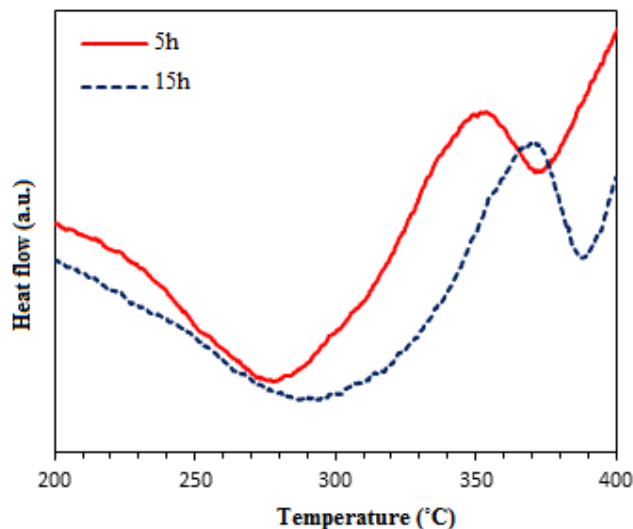


شکل ۳- نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی برای هیدرید منیزیم خالص اولیه و آسیاکاری شده به مدت ۵ و ۱۵ ساعت

جدول ۱- میانگین اندازه ذره (D)، اندازه کریستالیت (d)، سطح ویژه (s)، کرنش شبکه (ε) و دمای واجذب هیدروژن (T) برای هیدرید منیزیم

خالص قبل و بعد از آسیاکاری مکانیکی

T (درجه سانتی گراد)	ε (درصد)	s (متر مربع بر گرم)	d (نانومتر)	D (میکرومتر)	فاز	t (ساعت)
۴۲۱	۰	۲/۱	۶۰	۳۰	β	۰
۳۴۰	۰/۳	۸/۹	۲۵	۱/۳	γ, MgO ^β	۵
۳۳۳	۰/۴	۸/۲	۲۲	۱/۶	γ, MgO ^β	۱۵



شکل ۴- نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی ترکیب کامپوزیتی بعد از ۵ و ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی

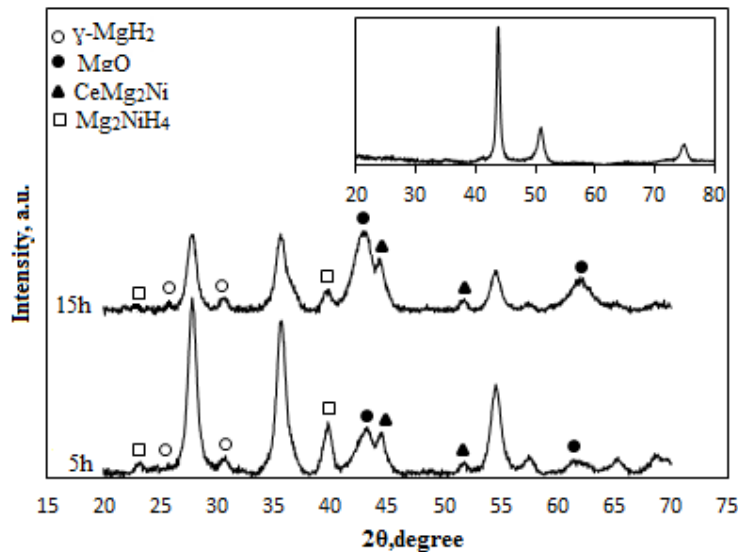
با افزایش زمان آسیا، ذرات پودر آگلومره شده‌اند که منجر به افزایش متوسط اندازه ذرات پودر شده است. ذکر این نکته ضروری است که با کاهش اندازه ذرات، سطح ویژه آنها افزایش یافته است. تغییر در اندازه، شکل و مورفولوژی ذرات پودر [۶، ۲۱ و ۲۲]، همچنین ایجاد ساختارهای نانومتری [۲۰ و ۲۳] و افزایش عیوب شبکه از جمله جاهای خالی و نابجایی‌ها [۱۴] در حین آسیا مکانیکی پرانرژی را می‌توان از عمده دلایل بهبود (کاهش) دمای واجذب هیدروژن در هیدرید منیزیم ذکر کرد که توسط محققان مختلف هم گزارش شده است.

۳-۲- ترکیبات کامپوزیتی

در شکل (۴) نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی مربوط به کامپوزیت آسیاکاری شده در دو زمان مختلف نشان داده شده

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی محاسبه شده است. همچنین اندازه کریستالیت و میزان کرنش شبکه با تحلیل پیک‌های پراش پرتو ایکس به کمک رابطه ویلیامسون- هال به‌دست آمده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود پنج ساعت آسیاکاری مکانیکی منجر به کاهش اندازه کریستالیت از ۶۰ به ۲۵ نانومتر شده است و با افزایش زمان آسیاکاری از شدت تغییرات اندازه کریستالیت کاسته شده و پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری، اندازه کریستالیت به ۲۲ نانومتر کاهش یافته است. علاوه بر این، همان‌طور که انتظار می‌رود میزان کرنش شبکه نیز با افزایش زمان آسیا افزایش یافته است. نکته قابل اهمیت دیگر کاهش اندازه ذرات است به‌گونه‌ای که اندازه ذره از ۳۰ میکرومتر به ۱/۳ و ۱/۶ میکرومتر، به‌ترتیب پس از پنج و ۱۵ ساعت آسیاکاری رسیده است. به‌عبارت دیگر،



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب کامپوزیتی بعد از ۵ و ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی (الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به آلیاژ سریم- نیکل آسیا نشده در بالای تصویر نشان داده شده است)

در شکل (۵)، الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم حاوی ترکیب ۲۵ سریم- ۷۵ نیکل پس از پنج و ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نشان داده شده است. جهت مقایسه، الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به آلیاژ سریم- نیکل آسیا نشده نیز آورده شده است. در هر دو زمان مورد بررسی، فاز شبه پایدار هیدرید منیزیم گاما مشاهده می شود. گزارش شده است که مقدار فاز هیدرید منیزیم گاما با افزودن کاتالیست های فلزی در فرایند آلیاژسازی مکانیکی کاهش می یابد [۲۳]. همان گونه که قبل تر نیز ذکر شد فاز هیدرید منیزیم گاما یک فاز شبه پایدار است که تشکیل آن موجب کاهش پایداری فاز هیدرید منیزیم بتا می شود. بنابراین انتظار می رود سینتیک جذب و واجذب هیدروژن بهبود یافته و دمای واجذب هیدروژن کاهش یابد [۲ و ۲۵]. ذکر این نکته ضروری است که ساختارهای شبه پایدار عموماً در چرخه های جذب و واجذب در معرض دماهای بالا از بین می روند و نمی توانند تأثیر قابل توجهی در خواص هیدروژنی داشته باشند [۲۶]. فاز اکسید منیزیم هم در نتایج پراش پرتو ایکس هر دو نمونه کامپوزیتی مشاهده می شود

است. همان طور که ملاحظه می شود افزودن ترکیب حاوی سریم- نیکل به هیدرید منیزیم و آلیاژسازی مکانیکی آن به مدت پنج و ۱۵ ساعت منجر به کاهش دمای واجذب هیدروژن نسبت به هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده از ۳۴۰ به ۲۸۰ و ۲۹۰ درجه سانتی گراد به ترتیب برای کامپوزیت های آلیاژسازی شده مکانیکی برای پنج و ۱۵ ساعت، شده است. لازم به ذکر است که در اینجا دو پیک قابل مشاهده است و مشاهده دو پیک در نتایج آنالیز حرارتی هیدرید منیزیم توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است. وارین و همکاران [۲۰] علت مشاهده دو پیک را وجود ذرات ریز و درشت عنوان کرده و گزارش کردند که پیک دمای پایین مربوط به ذرات ریزتر است. در مقابل، جناری و همکاران [۲۵] پیک اول را مربوط به تجزیه هیدرید منیزیم گاما و بخشی از هیدرید منیزیم بتا گزارش کرده اند و پیک دوم را به تجزیه کامل هیدرید منیزیم بتا مرتبط دانسته اند. با این وجود، در تمامی فعالیت های انجام شده تاکنون، معیار دمای واجذب پیک اول (دمای پایین) در نظر گرفته شده است. جهت شناسایی علل این کاهش دما، از نتایج پراش پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترونی روبشی استفاده شد.

جدول ۲- میزان پهن شدگی سه پیک اول هیدرید منیزیم در دو حالت خالص و کامپوزیتی برحسب زمان آلیاژسازی مکانیکی

ترکیب	زمان آلیاژسازی	پهنای پیک (رادیان)		
		پیک اول	پیک دوم	پیک سوم
هیدرید منیزیم خالص	۵	۰/۰۱۰۳	۰/۰۱۲۶	۰/۰۱۴۱
	۱۵	۰/۰۱۳۵	۰/۰۱۴۳	۰/۰۱۵۹
کامپوزیت	۵	۰/۰۱۴۹	۰/۰۱۵۷	۰/۰۱۷۹
	۱۵	۰/۰۱۶۰	۰/۰۱۶۵	۰/۰۱۸۰

جدول ۳- میانگین اندازه ذره (D)، اندازه کریستالیت (d)، سطح ویژه (s)، کرنش شبکه (ε) و دمای واجذب هیدروژن (T) ترکیب کامپوزیتی

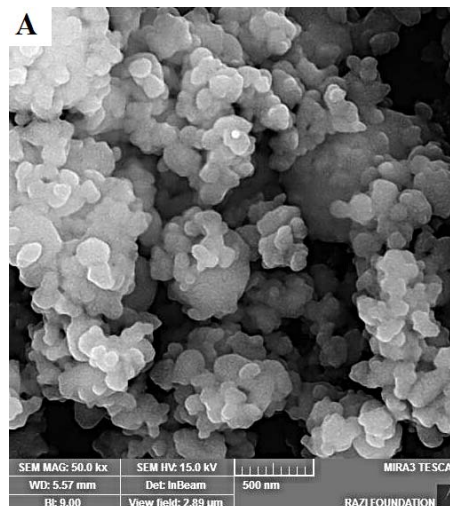
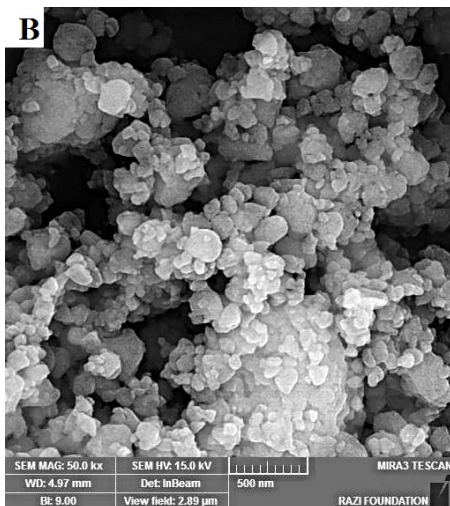
بعد از ۵ و ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی

زمان (ساعت)	D (میکرومتر)	d (نانومتر)	s (متر مربع بر گرم)	ε (درصد)	T (درجه سانتی گراد)
۵	۰/۸۵	۱۶	۹/۹	۰/۵	۲۸۰
۱۵	۱/۱	۱۵	۹/۳	۰/۵۵	۲۹۰

می‌یابد. در نتایج پراش هر دو کامپوزیت، پیک‌های مربوط به فاز Mg_2NiH_2 هم مشاهده می‌شود که شدت آنها در زمان ۱۵ ساعت کاهش یافته است. دلیل این مسئله را می‌توان به تشکیل مقدار بیشتری از ترکیب واسطه $CeMg_2Ni_4$ در کامپوزیت شماره دو ذکر کرد که منجر به کاهش نیکل در سیستم برای تشکیل فاز مذکور ذکر کرد. لازم به ذکر است که ترکیب $CeMg_2Ni_4$ با درصد بالایی از سریم و نیکل دارای ظرفیت ذخیره‌سازی پایینی است.

شدت پیک‌ها در هر دو نمونه کامپوزیتی نسبت به هیدرید منیزیم خالص مقداری کاهش یافته است. همچنین پهنای پیک‌ها در هر دو نمونه کامپوزیتی نسبت به هیدرید منیزیم خالص افزایش یافته است (جدول ۲) که نشان‌دهنده کاهش اندازه کریستالیت در اثر افزودن کاتالیست است. سیم‌چی و همکاران [۴] گزارش کردند که کاتالیست‌های اکسیدی در فرایند آسیاکاری، مشابه گلوله‌های کوچک عمل کرده و موجب کاهش بیشتر در اندازه کریستالیت و اندازه ذره می‌شوند. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که رفتار ترکیب $25Ce-75Ni$ ، به دلیل حضور عنصر ترد سریم، به کاتالیست‌های اکسیدی شباهت داشته و منجر به کاهش بیشتر اندازه کریستالیت شده است. نتایج محاسبه اندازه کریستالیت و میزان کرنش شبکه در

که انتظار می‌رود تشکیل یک لایه سخت در سطح هیدرید منیزیم، مانع نفوذ و خروج هیدروژن شود. با افزایش زمان آسیاکاری، به‌علت واکنش‌پذیری بالای هیدرید منیزیم با اکسیژن، مقدار این فاز افزایش یافته و لذا بر خواص هیدروژنی تأثیر منفی خواهد داشت [۶ و ۲۱]. در الگوی پراش کامپوزیت شماره یک، پیک‌های مربوط به فاز $CeMg_2Ni_4$ با ساختار رومبوهدرال مشاهده می‌شود که احتمالاً در اثر واکنش ترکیب کاتالیزوری سریم- نیکل با منیزیم به‌وجود آمده است. باید توجه شود که شدت پیک‌های مربوط به این فاز در کامپوزیت شماره دو بیشتر است که ممکن است به دلیل واکنش بیشتر مواد کاتالیزوری در سیستم مذکور باشد. وجود ترکیبات مشابه از نیکل- سریم- منیزیم قبلاً توسط محققان گزارش شده است. به‌عنوان نمونه، لین و همکاران [۲۸] با بررسی خواص هیدروژنی ترکیبات مختلف منیزیم- سریم- نیکل گزارش کردند که ترکیب $Mg_{90}Ce_5Ni_5$ به‌صورت آمورف خواص هیدروژنی مطلوبی دارد در حالی که ترکیب $Mg_{94}Ce_2Ni_4$ با داشتن سه درصد اتمی سریم به‌طور کامل کریستالین است و در نتایج آنالیز پراش افتراقی، هیچ پیک واجذبی نشان نمی‌دهد. بر این اساس آنها نتیجه گرفتند هر چه ساختار به آمورف نزدیک‌تر باشد سینتیک جذب و واجذب هیدروژن بهبود



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ترکیب کامپوزیتی بعد از آلیاژسازی مکانیکی به مدت: الف) ۵ ساعت و ب) ۱۵ ساعت

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مختلف، کاهش در دمای واجذب هیدرید منیزیم خالص ناشی از آسیاکاری مکانیکی را می‌توان به عوامل مختلف زیر مرتبط دانست [۳، ۲۰ و ۲۷]:

- ۱- تشکیل فاز شبه پایدار هیدرید منیزیم گاما (که به دلیل مقدار بسیار کم اثر آن ناچیز است).
- ۲- کوتاه‌تر مسیر نفوذ هیدروژن با کاهش اندازه کریستالیت‌ها و اندازه ذرات (افزایش سطح ویژه).
- ۳- تجمع کرنش در شبکه هیدرید منیزیم که بر آنتالپی دفع، دمای هیدروژن‌زدایی و انرژی فعال‌سازی مؤثر است [۳، ۲۰ و ۲۷].

با کاهش اندازه کریستالیت و در نتیجه افزایش مرز کریستالیت‌ها، مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی و رشد فاز هیدرید افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با کاهش اندازه کریستالیت، مسیر نفوذ و یا خروج هیدروژن کاهش یافته و حرکت اتم‌های هیدروژن در مسیرهای مرز کریستالیت نسبت به درون کریستالیت با سرعت بالاتری انجام می‌گیرد. همچنین با کاهش اندازه ذرات، سطح مؤثر افزایش می‌یابد که نتیجه آن دفع سریع‌تر هیدروژن است [۴، ۶ و ۲۲]. به‌طور کلی، بررسی‌های انجام شده در زمینه میزان تأثیر اندازه کریستالیت و

نمونه‌های کامپوزیتی که به روش ویلیامسون- هال [۱۸] انجام شده است، در جدول (۳) آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان کاهش اندازه کریستالیت نسبت به هیدرید منیزیم خالص افزایش یافته است و در کامپوزیت شماره دو میزان کاهش در اندازه کریستالیت اندکی بیشتر است. همچنین، میزان کرنش شبکه هم در دو کامپوزیت نسبت به منیزیم خالص افزایش یافته است. لازم به یادآوری است که کرنش شبکه تأثیر قابل توجهی بر سینتیک واجذب داشته و آن را بهبود می‌بخشد [۱ و ۲۸].

در شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از کامپوزیت‌های سنتز شده بعد از پنج و ۱۵ ساعت آسیاکاری نشان داده شده است. انتظار می‌رود افزودن کاتالیست منجر به ریزتر شدن اندازه ذرات و افزایش همگنی توزیع ذرات شود. براساس تصاویر میکروسکوپی الکترونی، افزودن کاتالیست منجر به تغییر قابل توجهی در شکل و مورفولوژی ذرات پودر کامپوزیتی نسبت به هیدرید منیزیم خالص نشده است. در عین حال، نتایج به دست آمده از آنالیز تصویری، کاهش اندازه ذرات در کامپوزیت‌ها را نسبت به نمونه هیدرید منیزیم خالص نشان می‌دهد که در اینجا هم با افزایش زمان آسیا، میزان آگلومراسیون پودرها افزایش یافته است (جدول ۳).

اندازه ذره بر خواص واجذب هیدروژن هیدرید منیزیم تا حدودی متناقض است. به عنوان نمونه، گاسان و همکاران [۲۴] گزارش کردند که اندازه کریستالیت نقش قابل توجهی در کاهش دمای واجذب هیدرید منیزیم ندارد در حالی که اندازه ذره عامل اصلی کاهش دمای واجذب است. به عبارت دیگر، آنها نتیجه گرفتند که اگرچه کاهش اندازه کریستالیت می تواند با کاهش مسیر خروج هیدروژن بر سینتیک و دمای واجذب تأثیرگذار باشد، اما عامل اصلی کنترل کننده خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم نیست.

کاهش بیشتر در دمای واجذب نمونه های کامپوزیتی در مقایسه با هیدرید منیزیم آسیاکاری شده را می توان به مکانیزم های احتمالی زیر ارتباط داد [۳، ۱۶ و ۲۱]:

۴- کاهش بیشتر اندازه کریستالیت و اندازه ذره (و در نتیجه افزایش سطح ویژه) و همچنین تجمع کرنش بیشتر در شبکه هیدرید منیزیم با افزودن کاتالیست.

۵- تشکیل ترکیبات واسطه مانند Mg_2NiH_4 در حین آسیاکاری با افزودن کاتالیست.

۶- حل شدن عناصر آلیاژی در هیدرید منیزیم که منجر به انقباض سلول واحد شبکه می شود و نتیجه آن، کاهش پایداری هیدرید است.

۷- کاهش سد انرژی فعال سازی ناشی از اثر کاتالیستی فلزات انتقالی که ترکیب مجدد اتم های هیدروژن به ملکول هیدروژن را تسهیل می کند.

۸- تغییر در مرحله محدود کننده نرخ واکنش از جوانه زنی و رشد به مهاجرت مرز کریستالیتی.

بر اساس مراجع [۴ و ۶]، افزودن عناصر انتقالی (نظیر نیکل)، با کاهش پایداری هیدرید منجر به بهبود خواص هیدروژنی می شوند. این عناصر، انرژی اکتیواسیون دفع هیدروژن را بدون تغییر در خواص ترمودینامیکی هیدرید منیزیم کاهش می دهند. حل شدن عناصر انتقالی در هیدرید منیزیم حجم سلول واحد شبکه را کاهش می دهد که نتیجه آن افزایش فشار تعادلی هم تراز^۶ هیدرید است. بر اساس معادله وانت هوف،

افزایش فشار تعادلی هم تراز منجر به کاهش دمای واجذب می شود. بنابراین می توان انتظار داشت که با حل شدن نیکل در شبکه هیدرید، دمای واجذب هیدروژن کاهش یابد. سانگ و همکاران [۳۰] گزارش کردند که عناصر آلیاژی از قبیل نیکل، باندهای بین هیدروژن و منیزیم را تضعیف می کنند. لیانگ [۲۷] مقدار انرژی اکتیواسیون را در سیستم هیدرید منیزیم- نیکل معادل ۸۸/۱ کیلوژول بر مول گزارش کرده است که بسیار کمتر از انرژی اکتیواسیون هیدرید منیزیم خالص آسیا شده (معادل ۱۲۰ کیلوژول بر مول) است.

نکته قابل توجه دیگر، تشکیل فاز Mg_2NiH_4 با افزودن کاتالیست در ترکیب مورد بررسی است. این فاز با آنتالپی ۶۲- کیلوژول بر مول ناپایدارتر از هیدرید منیزیم با آنتالپی ۶۷- کیلوژول بر مول [۵] است، بنابراین انتظار می رود که با تشکیل این فاز دمای واجذب کاهش یابد. اما از آنجا که مقدار این فاز با افزایش زمان آسیا کاهش می یابد، می توان دلیل افزایش دمای واجذب با افزایش زمان آسیا را به کاهش این فاز نسبت داد. سانگ و همکاران [۱۴] تشکیل فاز Mg_2NiH_4 در آسیاکاری ترکیب MgH_2+M ($M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb$) گزارش کردند و نشان دادند که تشکیل این فاز باعث انقباض حجم سلول واحد هیدرید منیزیم می شود و در نتیجه خواص واجذب هیدروژن بهبود می یابد. علاوه بر این، ترکیب $CeMg_2Ni_4$ که حاوی درصد بالایی سربیم و نیکل است و دارای ظرفیت ذخیره سازی پایینی است در هر دو ترکیب مورد بررسی دیده می شود. از آنجا که سربیم و نیکل هر دو عناصر سنگین تری نسبت به منیزیم هستند، انتظار می رود حضور آنها ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن را در آلیاژهای پایه منیزیم کاهش دهد.

در نهایت، جهت بررسی اثر کاتالیستی ترکیب مورد بررسی، سطح زیر نمودار در منحنی های آنالیز حرارتی اندازه گیری شد و میزان آنتالپی برای کامپوزیت های شماره یک و دو به ترتیب ۷۱- و ۷۲/۳- کیلوژول بر مول محاسبه شد. از آنجا که مقدار آنتالپی هیدرید منیزیم خالص ۷۵- کیلوژول بر مول است [۲۰ و

- در نتایج پراش پرتو ایکس هر دو سیستم مورد بررسی، فازهای هیدرید منیزیم گاما، اکسید منیزیم، $CeMg_2Ni_9$ و Mg_2NiH_4 مشاهده می‌شود.

- نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی نشان می‌دهد که دمای واجذب هیدروژن کامپوزیت‌های آسیاکاری شده برای زمان‌های پنج و ۱۵ ساعت نسبت به هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده به ترتیب از ۳۴۰ به ۲۸۰ و ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است.

- میزان آنتالپی برای کامپوزیت‌های شماره یک و دو به ترتیب ۷۱- و ۷۲/۳- کیلوژول بر مول محاسبه شد که نسبت به هیدرید منیزیم خالص (۷۵- کیلوژول بر مول) کاهش یافته است.

افزودن کاتالیست در زمان پنج ساعت مؤثر بوده و طولانی کردن زمان آسیا تأثیر منفی بر دمای واجذب داشته است. تشکیل مقدار کمتر فاز Mg_2NiH_4 و آگلومره شدن ذرات در کامپوزیت شماره دو را می‌توان از علل افزایش دمای واجذب نسبت به کامپوزیت شماره یک ذکر کرد.

۳۰]، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن کاتالیست منجر به کاهش آنتالپی (مقدار مثبت‌تر) نسبت به هیدرید منیزیم خالص شده است و میزان کاهش در کامپوزیت شماره یک اندکی بیشتر است. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن کاتالیست در زمان پنج ساعت مؤثر بوده و طولانی کردن زمان آسیا تأثیر منفی بر دمای واجذب داشته است. تشکیل مقدار کمتر فاز Mg_2NiH_4 و آگلومره شدن ذرات در کامپوزیت شماره دو را می‌توان از علل افزایش دمای واجذب نسبت به کامپوزیت شماره یک ذکر کرد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کامپوزیت (۲۵Ce-۷۵Ni) ۱۰wt% MgH_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی به مدت پنج و ۱۵ ساعت تهیه شد و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واجذب هیدروژن آن مورد بررسی قرار گرفت و با هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده مقایسه شد. نتایج به دست آمده را می‌توان به شرح ذیل خلاصه نمود:

واژه‌نامه

1. X-Ray diffraction
2. field emission scanning electron microscope (FESEM)
3. BET
4. differential scanning calorimetry
5. scanning electron microscopy (SEM)
6. plateau pressure

مراجع

1. Shang, C. X., Bououdina, M., Song, Y., and Guo, Z. X., "Mechanical Alloying and Electronic Simulations of (MgH_2+M) Systems ($M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu$ and Nb) for Hydrogen Storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp. 73-80, 2004.
2. Chitsazkhoyi, L., Raygan, Sh., and Pourabdoli, M., "Mechanical Milling of Mg, Ni and Y Powder Mixture and Investigating the Effects of Produced Nanostructured $MgNi_4Y$ on Hydrogen Desorption Properties of MgH_2 ", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 6687-6693, 2013.
3. Wang, X. L., Tu, J. P., Wang, C. H., Zhang, X. B., Chen, C. P., and Zhao, X. B., "Hydrogen Storage Properties of Nanocrystalline Mg-Ce/Ni Composite", *Journal of Power Sources*, Vol. 159, pp. 163-166, 2006.
4. Simchi, H., Kafrou, A., and Simchi, A., "Synergetic Effect of Ni and Nb_2O_5 on Dehydrogenation Properties of Nanostructured MgH_2 Synthesized by High-Energy Mechanical Alloying", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7724-7730, 2009.
5. Ouyang, L. Z., Yang, X. S., Zhu, M., Liu, J. W., Dong, H. W., Sun, D. L., Zou, J., and Yao, X. D., "Enhanced Hydrogen Storage Kinetics and Stability by Synergistic Effects of in Situ Formed $CeH_{2.73}$ and Ni in $CeH_{2.73}$ - MgH_2 -Ni Nanocomposites", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 118, pp. 7808-7820, 2014.
7. Motavalli, A., and Rajabi, M., "Catalytic Effect of Melt-Spun Ni_3FeMn Alloy on Hydrogen Desorption

- Properties of Nanocrystalline MgH₂ Synthesized by Mechanical Alloying”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 17047-17053, 2014.
8. Zhang, Y., Liu, Z., Li, B., Ma, Z., Guo, S., and Wang, X., “Structure and Electrochemical Performances of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x (x = 0–0.4) Electrode Alloys Prepared by Melt Spinning”, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 427-434, 2010.
 9. Agarwal, S., Aurora, A., Jain, A., Jain, I. P., and Montone, A., “Catalytic Effect of ZrCrNi Alloy on Hydriding Properties of MgH₂”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 9157-9162, 2009.
 10. Palade, P., Sartori, S., Maddalena, A., Principi, G., Russo, S. L., Lazarescu, M., Schintei, G., Kuncser, V., and Filoti, G., “Hydrogen Storage in Mg-Ni-Fe Compounds Prepared by Melt Spinning and Ball Milling”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 415, pp. 170-176, 2006.
 11. Bobet, J. L., Esportes, P. L., Roquefere, J. G., Chevalier, B., Asano, B., Sakaki, K., and Akiba, E., “A Preliminary Study of Some Pseudo-AB₂ Compounds: RENi₄Mg with RE ¼ La, Ce and Gd, Structural and Hydrogen Sorption Properties”, *International Journal Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2422-2428, 2007.
 12. Liu, G., Wang, K., Lia, J., Wang, Y., and Yuan, H., “Enhancement of Hydrogen Desorption in Magnesium Hydride Catalyzed by Grapheme Nanosheets Supported Ni-CeO_x Hybrid Nanocatalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, pp. 10786-10794, 2016.
 13. Li, Z. P., Liu, B. H., Arai, K. H., Morigasaki, N., and Suda, S., “Protide Compounds in Hydrogen Storage Systems”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 356, pp. 469-474, 2003.
 14. Shang, C. X., and Guo, Z. X., “Structural and Desorption Characterisations of Milled (MgH₂ + Y, Ce) Powder Mixtures for Hydrogen Storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2920-2925, 2007.
 15. Lin, H. J., Tang, J. J., Yu, Q., Wang, H., Ouyang, L. Z., Zhao, Y. J., Liu, J. W., Wang, W. H., and Zhu, M., “Symbiotic CeH_{2.73}/CeO₂ Catalyst: A novel Hydrogen Pump”, *Nano Energy*, Vol. 9, pp. 80-87, 2014.
 16. Spassov, T., Lyubenova, L., Koester, U., and Baro, M. D., “Mg-Ni-RE Nanocrystalline Alloys for Hydrogen Storage”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 794, pp. 375-377, 2004.
 17. Gulicovski, J., Lovre, Z. R., Kurko, S., Vujasin, R., Jovanovic, Z., Matovic, L., and Novakovic, J. G., “Influence of Vacant CeO₂ Nanostructured Ceramics on MgH₂ Hydrogen Desorption Properties”, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 1181-1186, 2012.
 18. Ismail, M., Mustafa, N. S., Juahir, N., and Halim, F. A., “Catalytic Effect of CeCl₃ on the Hydrogen Storage Properties of MgH₂”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 170, pp. 77-82, 2016.
 19. Williamson, G. K., and Hall, W. H., “X-ray line Broadening from Filled Aluminum and Wolfram”, *Acta Metall*, Vol. 1, pp. 21-31, 1953.
 20. Varin, R. A., Czujko, T., Chiu, C., and Wronski, Z., “Particle Size Effects on the Desorption Properties of Nanostructured Magnesium Hydride (MgH₂) Synthesized by Controlled Reactive Mechanical Milling (CRMM)”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 424, p. 356, 2006.
 21. Mahmoudi, N., Kafrou, A., and Simchi, A., “Hydrogen Desorption Properties of MgH₂-TiCr_{1.2}Fe_{0.6} Nanocomposite Prepared by High-Energy Mechanical Alloying”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 4604-4608, 2011.
 22. Khodaparast, V., and Rajabi, M., “Hydrogen Desorption Properties of MgH₂-5Wt% Ti-Mn-Cr Composite via Combined Melt Spinning and Mechanical Alloying”, *Procedia Materials Science*, Vol. 11, pp. 611-615, 2015.
 23. Varin, R. A., Czujko, T., and Wronski, Z., “Particle Size, Grain Size and γ-MgH₂ Effects on the Desorption Properties on Nanocrystalline Commercial Magnesium Hydride Processes by Controlled Mechanical Milling”, *Nanotechnology*, Vol. 17, pp. 3856-3865, 2006.
 24. Gasan, H., Celik, O. N., Aydinbeyli, N., and Yaman, M., “Effect of V, Nb, Ti and Graphite Additions on the Hydrogen Desorption Temperature of Magnesium Hydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 1912-1918, 2012.
 25. Gennari, F. C., Castro, F. J., and Urretavizcaya, G., “Hydrogen Desorption Behavior from Magnesium Hydrides Synthesized by Reactive Mechanical Alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 321, pp. 46-53, 2001.
 26. Ares, J. R., Aguey-Zinsou, K. F., Klassen, T., and Bormann, R., “Influence of Impurities on the Milling Process of MgH₂”, *Journals of Alloys and Compounds*, Vol. 729, pp. 434-435, 2007.
 27. Liang, G., “Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Mg-based Alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 370, pp. 123-128, 2004.
 28. Lin, H. J., Ouyang, L. Z., Wang, H., Zhao, D. Q., Wang, W. H., Sun, D. L., and Zhu, M., “Hydrogen Storage Properties of Mg-Ce-Ni Nanocomposite Induced from Amorphous Precursor With the Highest Mg”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 14329-14335, 2012.
 29. Motavalli, A., Rajabi, M., and Gholipoor, A., “Effect of Milling Time on Hydrogen Desorption Properties of Nanocrystalline MgH₂”, *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol. 2, pp. 67-72, 2014.
 30. Song, M. Y., Baek, S. H., Bobet, J. L., and Hong, S. H., “Hydrogen Storage Properties of a Mg-Ni-Fe

Mixture Prepared via Planetary Ball Milling in a H₂ Atmosphere”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 10366-10372, 2010.

31. Mahmoudi, N., Kafrou, A., and Simchi, A.,

“Synthesis of a Nanostructured MgH₂-Ti Alloy Composite for Hydrogen Storage via Combined Vacuum Arc Remelting and Mechanical Alloying”, *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 1120-1122, 2011.