



## توليد و مشخصه يابي نانوذرات منيزيوم

وحيد فهيم پور<sup>۱</sup>، خطيب الاسلام صدرنژاد<sup>۲</sup>

### چکیده

در اين پژوهش روش آسياب کاری به منظور توليد ذرات منيزيوم با ابعاد نانو به کار گرفته شد. به اين منظور پودرهای میکرونی منيزيوم در حضور مقدار ۱۰٪ نمک سدیم کلريد در آسياب سياره‌ای برای مدت ۵۰h آسياب شدند. ذرات توليدي به وسيله میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و همچنين پراکنش اشعه ایکس مشخصه‌یابی گردیدند. اندازه نهایی ذرات توليدي پس از انجام فرآیند آسياب کاری برابر با ۱۷nm بود. نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات منيزيوم به شدت دمای فعال‌سازی پرکلرات آمونيوم را کاهش داده و گرمای آزاد شده را افزايش می‌دهد. همچنين بررسی‌های انجام شده برای تست سيورت نشان داد که ذراتی با ابعاد نانو تا مقدار ۴/۶wt% هیدروژن جذب می‌کنند، اين در حالی است که در ذرات میکرونی بیشینه مقدار جذب ۲/۶wt% است.

**واژه‌های کلیدی:** آسياب کاری، نانوذره، منيزيوم، سدیم کلريد، سيورت

### ۱. مقدمه

در سال‌های اخير نانوذرات منيزيوم به دليل تفاوت عمده که با بالکشان دارند، همچنين به دليل کاربردهای مختلف از جمله قابليت ذخيره‌سازی هیدروژن [۱]، استفاده در باتری‌ها [۲]، به عنوان افزودنی برای نیروی محرک سوخت [۳] و مصارف پزشکی [۴] بسيار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

---

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شريف. Vahid.fahimpour@gmail.com

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شريف.

پودرهای منیزیوم استفاده‌های گسترده‌ای در سنتز شیمیایی دارا هستند. از آنجا که پودر منیزیوم تجاری در برخی از واکنش‌ها به اندازه کافی فعال نیست، لذا در چند دهه اخیر تحقیقات فراوانی به منظور دستیابی به پودر منیزیوم با اندازه‌های در حد نانو، برای بهره‌برداری کردن از فعالیت بالای موجود در آن انجام گرفته است. با استفاده از این ذرات فعال منیزیوم، واکنش‌های شیمیایی بسیاری به خوبی انجام می‌گیرند که دلیل این واکنش‌پذیری بالای آن‌ها اساساً ماهیت منیزیومی، سطح ویژه بسیار بالا و اندازه ذرات بسیار کوچکشان است [۵].

در این راستا با توجه به کاربردهای بسیار زیاد موجود برای نانوذرات منیزیوم تلاش‌های بسیاری برای تولید آن‌ها انجام گرفته است که از میان می‌توان استفاده از روش‌هایی همچون روش شیمیایی [۳]، واکنش فلز-پلازما هیدروژن [۶]، رسوب‌دهی به کمک لیزر [۷]، سونوالکتروشیمیایی [۸] و رسوب‌گیری از فاز گازی [۹-۱۰] را نام برد.

در این پژوهش روش آسیاب‌کاری برای تولید نانوذرات منیزیوم مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور آسیاب سیاره‌ای برای تولید این ذرات از پودرهای اولیه میکرونی در حضور ذرات نمک سدیم کلرید مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲. مواد و روش‌ها

در این پژوهش به منظور تولید نانوذرات منیزیوم به روش آسیاب‌کاری از ذرات منیزیوم و نمک سدیم کلرید با اندازه میکرونی به عنوان مواد اولیه استفاده گردید. ذرات منیزیوم مورد نظر از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین نمک سدیم کلرید پزشکی به عنوان ذرات افزودنی در حین آسیاب‌کاری مورد استفاده قرار گرفت.

نمونه‌های مورد استفاده با مخلوط‌سازی پودرهای منیزیوم با نمک با نسبت وزنی ۱۰٪ نمک تهیه شدند. کلیه فرآیندهای اختلاط و تهیه نمونه‌های اولیه به منظور کاهش واکنش‌های ناخواسته ناشی از حضور اکسیژن و بخار آب در داخل گلوباکس انجام گرفت. جدول ۱ مشخصات فرآیند آسیاب‌کاری مورد استفاده برای تولید نانوذرات منیزیوم را نشان می‌دهد.

جدول ۱. مشخصات فرآیند آسیاب کاری مورد استفاده

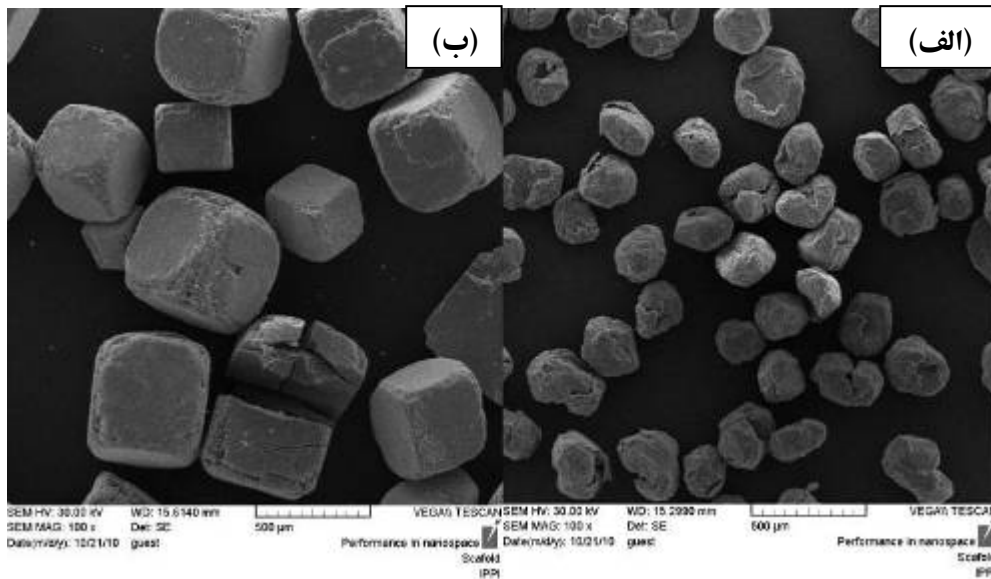
توضیحات	پارامترهای مختلف آسیاب
سیاره‌ای با ۴ محفظه	نوع آسیاب
۲۵ گرم	وزن مواد آسیاب شده در هر محفظه
۱۰:۱	نسبت گلوله به پودر
۱۰mm	قطر گلوله‌ها
۲۵۰rpm	سرعت آسیاب کاری
آرگون با خلوص بالا	اتمسفر
۵۰h	زمان آسیاب کاری

به منظور مشخصه‌یابی پودرهای تولیدی قبل و بعد از آسیاب کاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده و جهت تخمین اندازه ذرات، نرم‌افزار کلمکس مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای بررسی فازهای موجود و اندازه کریستالیت‌ها از آنالیز XRD استفاده شد که روش ویلیامسون‌هال برای تحلیل اطلاعات حاصله استفاده گردید.

به منظور بررسی تجزیه پرکلرات آمونیوم، آنالیز DSC در حضور مقدار ۱٪ وزنی ذرات میکرونی و نانوذرات منیزیوم تولید شده در اتمسفر نیتروژن و با نرخ گرمایش  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انجام گرفت. همچنین آنالیز سیورت برای نمونه‌هایی با وزن ۰/۵ گرم منیزیوم میکرونی و نانوذره منیزیوم در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و فشار ۴۰bar انجام گرفت.

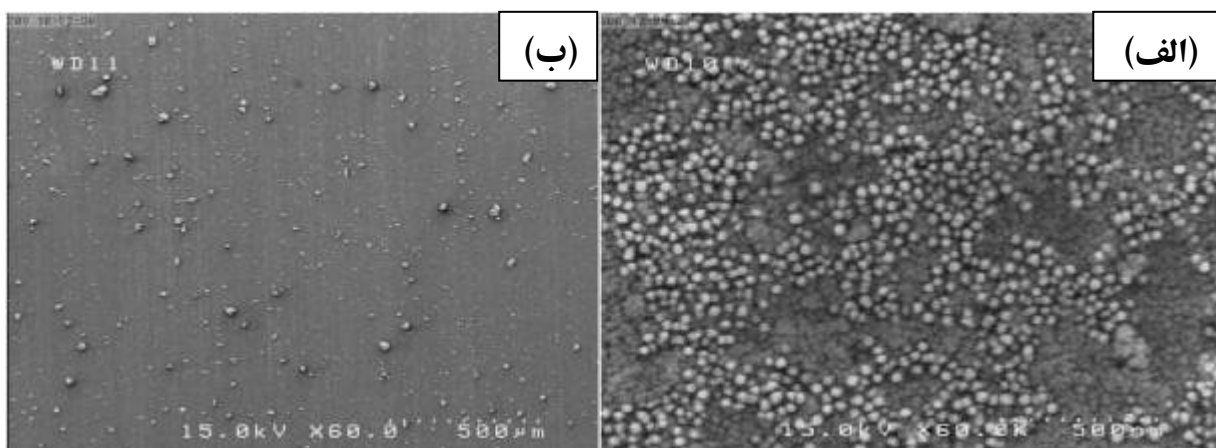
### ۳. نتیجه گیری و بحث

شکل ۱ تصویر SEM حاصل از نمونه‌های منیزیوم و نمک مورد استفاده برای فرآیند آسیاب کاری را نشان می‌دهد. مطابق نتایج حاصل از این شکل‌ها میانگین اندازه در پودرهای منیزیومی و نمک‌های سدیم-کلرید به ترتیب برابر  $229\mu\text{m}$  و  $406\mu\text{m}$  است.

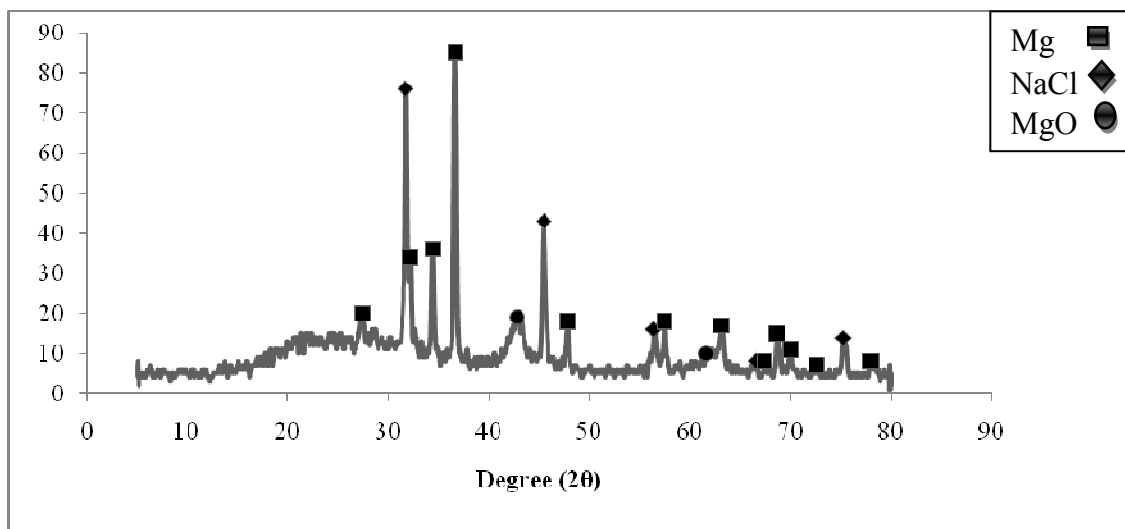


شکل ۱. تصویر SEM از ذرات اولیه (الف) منیزیوم و (ب) نمک سدیم کلرید مورد استفاده برای فرآیند آسیاب کاری.

شکل ۲ (الف) تصویر SEM نمونه آسیاب کاری شده از منیزیوم همراه با ۱۰٪ وزنی نمک، پس از مدت زمان ۵۰ ساعت را نشان می‌دهد. مطابق این شکل اندازه میانگین ذرات تولیدی در نتیجه فرآیند آسیاب کاری برابر ۵۰ nm است. این در حالیست که در نمونه‌ای که از ذرات نمک استفاده نشد، مطابق با شکل ۲ (ب) محدوده وسیعی از اندازه ذرات بدست می‌آید. بعلاوه برای این نمونه اتلاف پودر در نتیجه چسبندگی به دیواره‌های محفظه و گلوله‌ها بسیار بالا است. در واقع نقش نمک در اینجا تبدیل مکانیزم آسیاب کاری از حالت نرم-نرم به حالت نرم-ترد است که در نتیجه سختی بالای نمک فراهم می‌گردد و در نتیجه آن محدوده اندازه ذرات به صورت یکنواختی کاهش یافته و به سمت ذراتی با اندازه متوسط نانو میل می‌کند.



شکل ۲. تصویر SEM نمونه آسیاب کاری شده پس از مدت ۵۰h، (الف) با حضور ۱۰٪ نمک سدیم کلرید و (ب) بدون حضور نمک.



شکل ۳. الگوی پراکنش اشعه ایکس نمونه ۳۰٪ نمک آسیاب شده برای مدت ۵۰h.

همچنین در شکل ۳ الگوی پراکنش اشعه ایکس برای نمونه آسیاب شده در حضور نمک آورده شده است. این الگو نشان دهنده حضور ۳ فاز منیزیوم، اکسید منیزیوم و سدیم کلرید است. مطابق این الگو و با به کارگیری رابطه ویلیامسون-هال اندازه کریستالیت‌های منیزیوم برابر با ۲۸nm است. مطابق شکل ۳ در زوایای ۴۲ و ۶۱ درجه پیک‌های اکسید منیزیوم دیده می‌شوند که مربوط به صفحات (۲۰۰) و (۲۲۰) از شبکه مکعبی MgO است. ظاهر شدن پیک اکسید منیزیوم در واقع تأییدی بر فعالیت بسیار بالای ذرات تولیدی است که در مسیر انتقال این ذرات از داخل گلاباکس به دستگاه XRD بخشی از ذرات اکسید شده‌اند. رابطه ۱ واکنش اکسیداسیون بالک منیزیوم را نشان می‌دهد بر اساس روابط ترمودینامیکی موجود برای این واکنش انرژی آزاد آن مطابق با رابطه ۲ است که با فرض اکتیویته‌های واحد برای منیزیوم و اکسید منیزیوم و برابر گرفتن اکتیویته اکسیژن با فشار جزئی اکسیژن در اتمسفر بدست آمده است.



$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_{MgO(bulk,s)}}{a_{Mg(bulk,s)} \times a_{O_2(g)}^{0.5}} = -603960 - 12.34T \log T + 148.54T \quad \text{رابطه ۲}$$

انرژی آزاد محاسبه شده یک مقدار شدید منفی است که تمایل بالای منیزیوم برای اکسیداسیون را نشان می‌دهد. با این حال برای صادق بودن روابط ترمودینامیکی برای نانوذرات منیزیوم نیاز است که

پارامتر انرژی سطحی را نیز به صورت  $\sigma\Delta A$  در روابط انرژی آزاد وارد نماییم. نتیجه محاسبات انجام شده در رابطه ۳ آورده شده است.

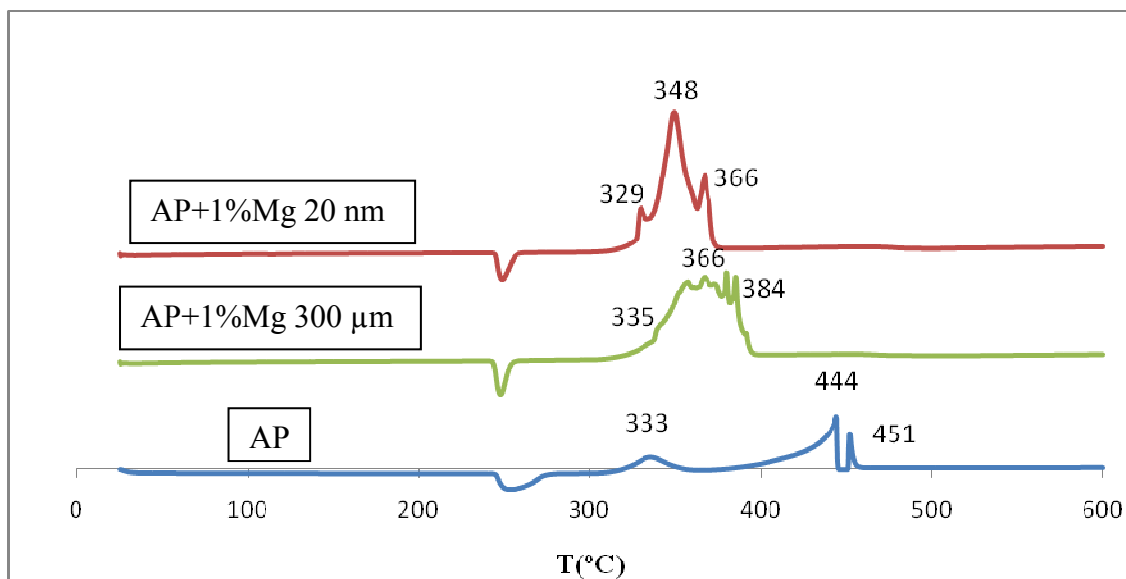
$$\Delta G_{T(nano)} = \Delta G_{T(bulk)} + \sigma_{Mg}\Delta A_{Mg} + \sigma_{MgO}\Delta A_{MgO}$$

$$= -603381 - 12.34T\log T + 148.54T$$

رابطه ۳

مطابق با رابطه انرژی آزاد بدست آمده برای اکسیداسیون نانوذرات منیزیوم این واکنش حتی تا دماهای بسیار پایین نزدیک صفر مطلق نیز از نظر ترمودینامیکی قابل انجام است. با توجه به اطلاعات نویسندگان حضور نمک برای کاربردهای موجود نانوذرات منیزیوم مشکلی را فراهم نمی‌کند و تنها مشکلی که ایجاد می‌کند، کاهش میزان نانوذرات منیزیوم در مقدار وزنی مشخصی از ماده است، لذا لزومی برای حذف آن از نمونه‌های تولید شده دیده نمی‌شود چرا که با افزودن مقدار مورد نیاز از ماده می‌توان این کمبود را برطرف نمود.

شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز حرارتی DSC را برای آمونیوم پرکلرات در حضور ذرات منیزیوم نشان می‌دهد. مطابق با این دیاگرام‌ها آمونیوم پرکلرات دارای یک پیک گرماگیر و سه پیک گرمازا است که پیک گرماگیر ظاهر شده در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  ناشی از تغییر شبکه کریستالی آمونیوم پرکلرات از حالت ارتورومبیک به مکعبی است. همچنین پیک اول گرمازا ناشی از تجزیه جزیی آمونیوم پرکلرات و تشکیل برخی فازهای میانی است. این در حالی است که پیک‌های دوم و سوم گرمازا در نتیجه تجزیه کامل آمونیوم پرکلرات ظاهر می‌گردند [۱۱].



شکل ۴. دیاگرام‌های حاصل از آنالیز DSC برای آمونیوم پرکلرات در حضور و عدم حضور ذرات منیزیوم.

مطابق با اطلاعات استنتاج شده از دیاگرام‌های موجود در شکل ۴ استفاده از ذرات منیزیوم به صورت کلی سبب کاهش در دمای پیک‌های گرمای دوم و سوم می‌شود. حال این میزان کاهش در مورد ذراتی با ابعاد نانو بیشتر است و در واقع در نتیجه حضور نانوذرات منیزیوم دمای فعال‌سازی پرکلرات آمونیوم به شدت کاهش می‌یابد. از طرف دیگر گرمای آزاد شده در حضور نانوذرات منیزیومی ( $1/31 \text{kJ/gr}$ ) نسبت به نمونه‌ای با ذرات میکرونی منیزیوم ( $1/26 \text{kJ/gr}$ ) بالاتر است و این مقادیر از گرمای آزاد شده در نمونه خالص پرکلرات آمونیوم ( $0/27 \text{kJ/gr}$ ) بسیار بالاتر می‌باشد. این نتایج همگی حاکی از قابلیت بالای فعال‌سازی ذرات منیزیوم که ناشی از فعالیت بالک و همچنین افزایش در اندازه مساحت سطحی آن‌ها است، ناشی می‌شود.

نتایج حاصل از آنالیز سیورت در دمای  $400^\circ\text{C}$  برای نمونه‌ای با اندازه‌های میکرونی منیزیوم نشان داد که مقدار بیشینه جذب در این نمونه تنها  $2/6\%$  است این در حالی است که استفاده از نانوذرات منیزیوم این قابلیت را ایجاد می‌کند که مقدار جذب تا  $4/6\%$  افزایش یابد. در واقع این افزایش در میزان جذب هم می‌تواند تحت تأثیر مکانیزم انجام پذیری واکنش باشد، که به دلیل افزایش در مساحت سطحی ذرات است و هم می‌تواند تحت تأثیر مکانیزم نفوذ باشد، که در نتیجه با کاهش اندازه ذرات در نمونه‌هایی با اندازه نانو می‌تواند نفوذ هیدروژن را با کاهش مسافت مورد نیاز برای طی کردن تسهیل نماید.

#### ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از فرآیند آسیاب کاری و با کمک آسیاب سیاره‌ای ذرات میکرونی منیزیوم در حضور مقدار  $10\%$  وزنی نمک سدیم کلرید برای مدت  $50$  ساعت آسیاب کاری شدند. ذرات تولید شده توسط این فرآیند به کمک میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و آنالیز XRD مشخصه یابی گردیدند که در نتیجه هر یک از آن‌ها اندازه ذرات و یا کریستالیت به ترتیب برابر  $24 \text{nm}$  و  $28 \text{nm}$  بدست آمد.

حذف نمک با توجه به کاربردهای نانو ذره منیزیوم الزامی نیست و استفاده از مقادیر بالاتر پودر در کاربردهایی از جمله فعال‌سازی پرکلرات آمونیوم و یا جذب و دفع هیدروژن می‌تواند مشکل ناشی از حضور نمک را حل کند.

آمونیوم پرکلرات دارای یک پیک گرماگیر و سه پیک گرمازا است. بکارگیری ذرات منیزیوم بر روی پیک اول گرماگیر و گرمای آن تأثیری نداشته اما در عین حال سبب کاهش قابل توجه در پیک‌های دوم و سوم گرمای آن می‌شود. همچنین به کارگیری ذرات منیزیوم گرمای آزاد شده از این

واکنش را به شدت افزایش می‌دهد. به کارگیری ذرات منیزیوم با اندازه نانو تأثیر بسیار شدیدتری بر کاهش دمای فعال سازی و افزایش گرمای آزاد شده دارد. نانو ذرات منیزیوم همراه با ۱۰wt% نمک قابلیت جذب هیدروژن تا ۴/۶٪ را دارد این در حالی است که در ذراتی با اندازه میکرونی و بدون حضور نمک بیشینه جذب هیدروژن تنها ۲/۶٪ است.

## ۵. مراجع

- [1] A. Denisa, E. Sellier, C. Aymonier, J.-L. Bobet, Hydrogen sorption properties of magnesium particles decorated with metallic nanoparticles as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 152–159.
- [2] C. Li, F. Cheng, W. Ji, Zh. Tao, J. Chen, Magnesium Microspheres and Nanospheres: Morphology-Controlled Synthesis and Application in Mg/MnO<sub>2</sub> Batteries. *Nano Res* 2 (2009) 713–721.
- [3] M. R. Song, M. Chen, Zh. J. Zhang, Preparation and characterization of Mg nanoparticles. *Materials Characterization* 59 (2008) 514–518.
- [4] G. Bhakta, S. Mitra, A. Maitra, DNA encapsulated magnesium and manganous phosphate nanoparticles: potential non-viral vectors for gene delivery. *Biomaterials* 26 (2005) 2167–2163.
- [5] Y. Zhang, Sh. Liao, Y. Fan, J. Xu, F. Wang, Chemical reactivities of magnesium nanopowders. *Journal of Nanoparticle Research* 3 (2001) 23–26.
- [6] H. Shao, Y. Wang, H. Xu, X. Li, Hydrogen storage properties of magnesium ultrafine particles prepared by hydrogen plasma-metal reaction. *Materials Science and Engineering B* 110 (2004) 221–226.
- [7] T. X. Phuoc, B. H. Howard, D. V. Martello, Y. Soong, M. K. Chyu, Synthesis of Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, and Mg nanoparticles using laser ablation of magnesium in water and solvents. *Optics and Lasers in Engineering* 46 (2008) 829–834.
- [8] I. Haas, A. Gedanken, Synthesis of Metallic Magnesium Nanoparticles by Sono-electrochemistry. *The Royal Society of Chemistry* (2008) 1–10.
- [9] B. J. Kooi, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hosson, Gas-phase synthesis of magnesium nanoparticles: A high-resolution transmission electron microscopy study. *Applied Physics Letters* 89 (2006) 161914–161913.
- [10] H. Peng, L. Zhu, Z. Zhang, Preparation, structure and property research of nano-Mg/PP composites. *Composite Interfaces* 11 (2004) 231–243.
- [11] L. Liu, F. Li, L. Tan, L. Ming, Y. Yi, Effects of Nanometer Ni, Cu, Al and NiCu Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 29 (2004) 34–38.



## Synthesis and characterization of magnesium nanoparticles

**V. Fahimpour\***, **S.K. Sadrnezhaad**

*\* Department of Material and Science Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.*

*vahid.fahimpour@gmail.com*

### **Abstract**

Micron-sized Mg was ground with 10 wt% NaCl in a planetary mill for 50 h to produce magnesium nanopowder. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the product. The as-milled particles had an average diameter of 24 nm and depressed the ammonium perchlorate decomposition temperature larger than Mg micro-powders. The Sivert's law testing procedure showed 4.7% hydrogen absorption by the Mg nanoparticles produced in this research; whereas maximum absorption amount by microparticles was 3%.

**Keywords:** Ball mill, Magnesium, nanoparticles, sodium chloride, Sivert.