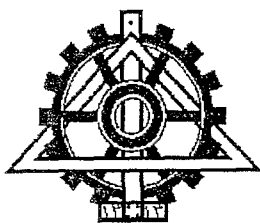


صلى الله عليه وسلم



دانشگاه تهران

پردیس دانشکده های فنی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

مست: // //

پایان نامه کارشناسی ارشد

با عنوان:

بررسی اثر افزودن عنصر سوم بر سینتیک تشکیل نانو کریستال بر پایه  $Mg_2Ni$  توسط آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بعدی

دانشجو:

مریم مهري

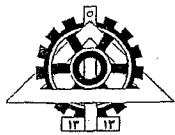
استاد راهنما: دکتر سید فرشید کاشانی بزرگ

استاد مشاور: دکتر سعید حشمتی منش

۱۳۸۷ / ۳ / ۱

بهمن ۱۳۸۶

۹۳۸۳۶



## تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب .....مریم مهری..... تایید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی این جانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آنها استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشکده فنی دانشگاه تهران می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: مریم مهری

امضاء دانشجو:

## چکیده

الکتروود منفی جهت باتری نیکل-هیدرید فلزی NiMH بر مبنای پودرهای نانو بلوری ترکیب بین فلزی دو تائی  $Mg_2Ni$  و نیز با جایگزینی افزودنی نایوبیوم به جای نیکل و به جای منیزیم توسط روش آلیاژسازی مکانیکی با بکارگیری آسیای سیاره ای ساخته و مورد ارزیابی ساختاری و الکتروشیمیائی قرار گرفت.

بررسی ساختمان بلوری محصولات آسیا شده در خصوص مخلوط های پودری دوتایی سه تائی نایوبیم دار، نشان داد شروع تشکیل ترکیب بین فلزی  $Mg_2Ni$  به ترتیب در مخلوط دوتایی در ۱۵ ساعت و در مخلوط نایوبیوم دار جایگزین شده به جای منیزیم و نایوبیوم دار جایگزین شده به جای نیکل، به ۵ و ۱۰ ساعت تقلیل می یابد.

افزایش زمان کار آسیا به بیش از بیست ساعت موجب ظهور فاز آمورف در خصوص مخلوط های پودری سه تائی شده که میزان آن با ساعت کار آسیا افزایش می یابد.

محصولات پودری فرایند آلیاژسازی مکانیکی به صورت مجتمع و چند بلوری بوده و متوسط اندازه بلورچه های  $Mg_2Ni$  حاصل با افزایش زمان کار آسیا کاهش یافته و در محدوده ده تا شصت نانومتر است.

عملیات حرارتی بعدی موجب شد که محصولاتی که بمدت کمتری آسیا شده اند و فاقد  $Mg_2Ni$  و یا حاوی مقدار کمی از آن هستند بعد از طی زمان بالنسبه کوتاهی (حدود ۲۵ دقیقه) در دمای کوره به ترکیب بین فلزی  $Mg_2Ni$  استحاله یابند.

آنالیز حرارتی محصولات آسیا شده حاکی از دو استحاله یکی در دمای ۱۳۵ درجه سانتی گراد و دیگری در دمای ۲۳۵ درجه سانتی گراد بوده است که بترتیب مرتبط به استحاله آمورف به نانو کریستال و منیزیم-نیکل باقیمانده به ترکیب بین فلزی  $Mg_2Ni$  می باشد.

بررسی میزان ظرفیت شارژ اولیه الکترودهای ساخته شده از محصولات آلیاژسازی مکانیکی حاکی از مقدار چشمگیر آن در خصوص محصول بیست ساعت کار آسیا با ترکیب سه تائی نایوبیم دار جایگزین شده به جای منیزیم دارد. همچنین این الکتروود میزان عمر تخلیه شارژ اولیه به مراتب بیشتری را نسبت به الکترودهای تهیه شده از سایر محصولات علی الخصوص دو تائی نشان داد.

## تقدیر و تشکر

ممد و سپاس فراوان به درگاه ایزد متعال که کلمات عشقش در ذرات عالم جاریست. او که می‌داند از شکر نعمتهای بیشمارش عاجز و جز لطف و مهرش در دنیا و آخرت هیچ امیدی ندارم.

در ابتدای این پایان‌نامه لازم می‌دانم که از زحمات بیدریغ استاد گرانقدر جناب آقای دکتر سید فرشید کاشانی بزرگ که در انجام این پژوهش همواره از راهنماییهای ارزشمند ایشان بهره‌مند بوده‌ام، سپاسگزاری نمایم.

همچنین از استاد محترم جناب آقای دکتر سعید مشمتی منش که مسئولیت مشاوره این پروژه را برعهده داشته‌اند، قدردانی می‌نمایم. از اساتید گرامی جناب آقای دکتر عطایی سرپرست محترم تحصیلات تکمیلی گروه مهندسی متالورژی و مواد و جناب آقای دکتر محمود میدرزاده سهی سرپرست محترم گروه شناسایی و انتخاب مواد که زحمت باذفوانی این پایان‌نامه را متقبل شده‌اند، کمال تشکر را دارم.

۱	چکیده
۲	فصل اول - مقدمه
۵	فصل دوم - مروری بر منابع
۷	۲-۱-۲- تاریخچه باتریهای قابل شارژ
۸	۳-۱-۲- باتریهای نیکل - کادمیوم
۱۰	۴-۱-۲- باتریهای هیدرید فلزی - اکسید نیکل NiMH
۱۲	۲-۴-۱-۲- کاربرد باتریهای هیدرید فلزی NiMH
۱۴	۵-۱-۲- فلزات جاذب هیدروژن
۱۶	۶-۱-۲- واکنش آلیاژ- هیدروژن
۱۸	۷-۱-۲- سیستمهای کاربردی هیدراته
۱۹	۲-۲- ترکیب بین فلزی Mg <sub>2</sub> Ni
۲۰	۲-۲-۲- سیستم Mg-Ni
۲۱	۳-۲-۲- کاربرد ترکیب بین فلزی Mg <sub>2</sub> Ni
۲۳	۳-۲- روش آلیاژسازی مکانیکی
۲۵	۲-۳-۲- انواع آسیاهای مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی
۲۵	۱-۲-۳-۲- آسیای گلوله‌ای افقی
۲۵	۲-۲-۳-۲- آسیای ساینده
۲۶	۳-۲-۳-۲- آسیای ارتعاشی
۲۷	۴-۲-۳-۲- آسیای سیاره‌ای
۲۸	۳-۳-۲- عوامل مؤثر بر فرایند آلیاژسازی مکانیکی
۲۸	۱-۳-۳-۲- نوع آسیا
۲۸	۲-۳-۳-۲- محفظه آسیا
۲۹	۳-۳-۳-۲- سرعت آسیا
۲۹	۴-۳-۳-۲- زمان آسیا
۲۹	۵-۳-۳-۲- میزان پر شدن محفظه آسیا
۲۹	۶-۳-۳-۲- جنس، اندازه و تعداد گلوله‌ها
۳۰	۷-۳-۳-۲- اتمسفر محیط
۳۰	۸-۳-۳-۲- نسبت وزنی گلوله به پودر
۳۱	۹-۳-۳-۲- تأثیر عوامل فرایند
۳۳	۱۰-۳-۳-۲- تأثیر شدت عملیات آسیا
۳۳	۴-۳-۲- بررسی مورفولوژی ذرات و ریز ساختار ذرات
۳۳	۱-۴-۳-۲- مرحله اولیه
۳۴	۲-۴-۳-۲- مرحله میانی

## فهرست جداول و اشکال

صفحه

۱۱	شکل ۱-۲- تصویر شماتیک از ساختار داخلی یک باتری NiMH
۱۳	شکل ۲-۲- توزع درصد وزنی اجزاء باتری NiMH
۱۴	شکل ۳-۲- روند افزایش میزان انرژی ویژه باتری های NiMH
۱۶	جدول ۱-۲- برخی از ترکیبات بین فلزی جاذب هیدروژن
۱۹	شکل ۴-۲- دیاگرام فازی $TiFe-H_2$ .
۲۱	شکل ۵-۲- دیاگرام فازی Mg-Ni
۲۱	جدول ۲-۲- مشخصات ترکیبات بین فلزی Mg-Ni
۲۲	جدول ۳-۲- خواص ذخیره هیدروژن برخی از هیدریدهای فلزی
۲۴	شکل ۶-۲- ترکیبات و آلیاژهایی که بروش آلیاژ سازی مکانیکی ساخته شده اند.
۲۶	شکل ۷-۲- آسیای ساینده معمولی
۲۶	شکل ۸-۲- آسیای ساینده
۲۷	شکل ۹-۲- شماتیک از آسیای ارتعاشی
۲۷	شکل ۱۰-۲- آسیای گلوله ای ارتعاشی
۲۸	شکل ۱۱-۲- آسیای گلوله ای سیاره ای
۳۴	شکل ۱۲-۲- مرحله اولیه فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی
۳۴	شکل ۱۳-۲- مرحله میانی فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی
۳۵	شکل ۱۴-۲- مرحله نهایی فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی
۳۵	شکل ۱۵-۲- مرحله تکمیلی فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی
۳۶	شکل ۱۶-۲- عملیات حرارتی بعد از مرحله تکمیلی فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی
۴۳	شکل ۱-۳- آسیای سیاره ای
۴۸	شکل ۱-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی براده منیزیم
۴۸	شکل ۲-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر نیکل
۴۹	شکل ۳-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر نیوبوم
۴۹	شکل ۴-۴- الگوهای پراش پرتو X پودر نیکل و نیوبوم و براده منیزیم
۵۱	شکل ۵-۴- الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب دوتائی فاقد نایوبیم بعد از زمانهای مختلف کار آسیا
۵۱	شکل ۶-۴- الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب سه تائی نایوبیم دار جایگزین شده به جای نیکل ( $Mg_2Ni_{0.75}Nb_{0.25}$ ) بعد از زمانهای مختلف کار آسیا.
۵۱	شکل ۷-۴- الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب سه تائی نایوبیم دار جایگزین شده به جای منیزیم ( $Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni$ ) بعد از زمانهای مختلف کار آسیا.
۵۲	جدول ۱-۴- تغییرات اندازه متوسط بلور و ذرات پودری و کرنش شبکه ای پودرهای آسیاشده با افزایش زمان آسیا
۵۵	شکل ۸-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای آسیاشده با استکیومتری $Mg_2Ni_{0.75}Nb_{0.25}$ در زمانهای مختلف

- شکل ۴-۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای آسیاشده با استکیومتری  $Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni$  در زمانهای مختلف
- شکل ۴-۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری محصول کار آسیا بعد از ۲۰ ساعت در خصوص ترکیب سه تایی نایوبیم دار جایگزین شده به جای منیزیم ( $Mg_2Ni_{0.75}Nb_{0.25}$ ) به همراه الگوی پراش الکترونی آن.
- شکل ۴-۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری محصول کار آسیا بعد از ۲۰ ساعت در خصوص ترکیب سه تایی نایوبیم دار جایگزین شده به جای منیزیم ( $Mg_{1.75}NiNb_{0.25}$ ) به همراه الگوی پراش الکترونی آن.
- شکل ۴-۱۲- الگوهای پراش پرتو X پودرهای عملیات حرارتی شده بدون نایوبیم
- شکل ۴-۱۳- الگوهای پراش پرتو X پودرهای عملیات حرارتی شده نمونه  $Mg_2Ni_{0.75}Nb_{0.25}$
- شکل ۴-۱۴- الگوهای پراش پرتو X پودرهای عملیات حرارتی شده نمونه  $Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni$
- شکل ۴-۱۵- نمودار DSC نمونه فاقد نایوبیم آسیا شده بمدت ۵ ساعت
- شکل ۴-۱۶- نمودار DSC نمونه  $Mg_2Ni_{0.75}Nb_{0.25}$  آسیا شده بمدت ۵ ساعت
- شکل ۴-۱۷- نمودار تحلیل حرارتی (DSC) محصولات آسیا شده به مدت (الف) ۵، (ب) ۳۰ و (ج) ۶۰ ساعت با ترکیب سه تایی نایوبیم دار جایگزین شده به جای منیزیم ( $Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni$ )
- شکل ۴-۱۸- الگوی پراش اشعه X برای نمونه  $Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni$  آسیا شده بمدت ۵ ساعت قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای ۱۵۵ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد
- شکل ۴-۱۹- مقدار درصد فاز  $Mg_2Ni$  در پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده در زمانهای مختلف آسیاکاری
- شکل ۴-۲۰- نمودار افت ولتاژ دشارژ در سیکل اولیه برای الکتروود دوتایی فاقد نایوبیم
- شکل ۴-۲۱- نمودار افت ولتاژ دشارژ در سیکل اولیه برای الکتروود سه تایی نایوبیم دار جایگزین شده به جای نیکل ( $Mg_2Ni_{0.75}Nb_{0.25}$ )
- شکل ۴-۲۲- نمودار افت ولتاژ دشارژ در سیکل اولیه برای الکتروود سه تایی نایوبیم دار جایگزین شده به جای منیزیم ( $Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni$ )
- شکل ۴-۲۳- نمودار ظرفیت دشارژ الکتروودهای تهیه شده از محصولات کار آسیا بعد از زمانهای مختلف.



# فصل اول

## مقدمه

## مقدمه:

باتری های نیکل- هیدریدهای فلزی جایگزین مناسبی برای باتری های نیکل-کادمیم میباشند. هر دو دسته این باتریها قابل شارژ بوده، لیکن باتری های نیکل- هیدریدهای فلزی دارای مزیت های نسبی چون سازگاری با محیط زیست، قابلیت ذخیره بیشتر و زمان تخلیه (دشارژ) طولانی تر میباشند. جنس الکتروود آند این باتری ها دارای قابلیت ذخیره سازی زیاد هیدروژن است. از جمله این مواد برخی ترکیبات بین فلزی میباشند [۴-۱]. هیدروژن بصورت محلول جامد در داخل ترکیب ذخیره می گردد [۲۱]. از آنجا که این باتری ها از نوع قابل شارژ هستند، لذا لازم است که به دفعات زیاد مورد شارژ و دشارژ هیدروژن قرار گیرند. سالها تعیین ترکیب مناسب در راستای تسریع سینتیک جذب و دفع هیدروژن، یک محور اصلی تحقیقات بوده است. ثمره این تحقیقات باعث مشخص شدن ترکیب مناسبی بر پایه ساختمان بلوری  $LaNi_5$  لیکن با افزودن چندین عنصر دیگر گردید و اینک ساخت تجاری باتری های NiMH بر اساس الکتروود منفی بر پایه ساختمان بلوری مذکور متداول شده است. تحقیقات همچنان در راستای افزایش ظرفیت شارژ ادامه دارد تا منجر به ساخت باتری هائی با زمان تخلیه و تعداد دوره شارژ بیشتر گردد.

منیزیم و برخی از ترکیبات آن دارای بیشترین میزان ظرفیت پذیرش هیدروژن هستند. از آنجا که باتری های NiMH از نوع آلکالاین بوده و لذا دارای الکتروولیت بازی KOH هستند، منیزیم با الکتروولیت ترکیبات هیدروکسیدی تشکیل داده که جلو نفوذ هیدروژن را گرفته و لذا تعداد دوره های شارژ پذیری را بسیار محدود مینماید. یکی از مواد منیزیم دار با قابلیت میزان ذخیره هیدروژن زیاد، ترکیب بین فلزی  $Mg_2Ni$  است که ظرفیت جذب هیدروژن را به میزان  $3/6$  درصد وزنی خود دارد [۳۴]. میزان ذخیره هیدروژن بصورت اتمی در این ترکیب از میزان هیدروژن مایع هم حجم این ترکیب بیشتر می باشد. اما همچنان با مسئله تشکیل هیدروکسید منیزیم حین قرار گیری در الکتروولیت و شارژ و دشارژ روبرو می باشد. تهیه این ترکیب بین فلزی بروش ریخته گری به جهت تفاوت نقاط ذوب و فشار بخار عناصر متشکله با مشکلات زیادی روبرو می باشد که باعث عدم همگنی آن شده و لذا ظرفیت پذیرش هیدروژن در آن کاهش میابد. آلیاژسازی مکانیکی روش مناسبی برای تهیه ترکیبات بین فلزی می باشد [۵]. بر طبق این روش نفوذ عناصر در حالت جامد انجام شده و امکان تشکیل ترکیب بین فلزی میسر می شود، همچنین نظر به اینکه ذرات پودر مورد شکست مکرر و جوش سرد واقع میشوند قابلیت ایجاد ذرات ریز آمورف و نانو کریستال نیز ممکن می باشد. بعلت کاهش اندازه دانه ها و افزایش سطح در معرض واکنش در نانو کریستال های  $Mg_2Ni$ ، سینتیک جذب هیدروژن بهبود یافته و ظرفیت دشارژ بالاتر رفته و زمان فعال سازی کاهش میابد [۶ و ۷]. همچنین با انجام عملیات حرارتی بعد از آلیاژسازی مکانیکی امکان تغییر ساختار پودر از آمورف به بلوری در مدت زمان کمتری میتواند

صورت گیرد [۸]. با بکارگیری متغیرهای مناسب آسیا (نوع آسیا، زمان آسیا، نسبت وزنی گلوله به پودر، محیط آسیا، سرعت چرخش، تعداد و اندازه گلوله ها و دما) و تنظیم عملیات حرارتی بعد از آن امکان تهیه پودر نانوبلور  $Mg_2Ni$  میسر میگردد. Schulz و همکارانش [۹] نشان داده اند که انرژی زیاد آسیای سیاره‌ای باعث آلیاژ شدن مکانیکی منیزیم و نیکل شده به قسمی که در ابتدا  $Mg_2Ni$  آمورف تشکیل و با بکارگیری زمان بیشتر آسیا، نانو کریستال  $Mg_2Ni$  ایجاد میشود. تحقیقات گسترده‌ای بر روی آلیاژهای پایه منیزیم بوسیله آلیاژسازی مکانیکی صورت پذیرفته است. عناصر آلیاژی مختلف همچون آلومینیم [۱۰ و ۱۱]، وانادیم [۶]، زیرکونیم [۶]، نقره [۱۲]، مس [۱۳]، کبالت [۱۳] و تیتانیم [۶] به عنوان افزودنی در جهت بهبود خواص جذب و دفع هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است.

با ریز نمودن ذرات بلوری امکان تسریع نفوذ هیدروژن و افزایش ظرفیت پذیرش محتمل میباشد. همچنین با بکارگیری عنصر ثالث ممکن است بتوان ترکیبی با قابلیت ظرفیت شارژ بیشتر و نیز مقاوم تر نسبت به تشکیل هیدرکسید منیزیم تهیه نمود [۱۴-۱۵].

در تحقیق حاضر ساخت ترکیب نانو ساختاری بر پایه ساختمان بلوری  $Mg_2Ni$  مد نظر قرار گرفته است. جهت تهیه محصولات پودری نانو ساختار از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده شده و عنصر نایوبیم به بهانه افزایش قابلیت شارژ هیدروژن به ترکیب افزوده گردیده است.

جهت تحقق فرایند آلیاژسازی مکانیکی، آسیای سیاره ای پرانرژی بکار گرفته شده و متغیرهای آن و عملیات حرارتی بعدی تنظیم گشته تا در شرایط بهینه و تهیه پودرهای آلیاژ شده مذکور میسر گردد. در این راستا اثر متغیرهای آسیای سیاره‌ای و عملیات حرارتی بعدی بر روی ترکیب شیمیایی، ساختمان بلوری و مورفولوژی محصولات کار آسیا مورد بررسی قرار گرفته، همچنین تاثیر زمان کار آسیا و افزودنی نایوبیم بر خواص الکتروشیمی مورد تجسس واقع گشته است.

مطالب فوق در ۴ فصل گنجانده شده است:

فصل اول شامل مقدمه می باشد. در فصل دوم به مروری بر تحقیقات انجام گرفته در این راستا و معرفی باتریهای قابل شارژ و ترکیب جاذب هیدروژن  $Mg_2Ni$  و روش آلیاژسازی مکانیکی پرداخته شده است. در فصل سوم مواد اولیه و روش تحقیق گنجانده شده است. نتایج بدست آمده و بحث و سگالش آنها در فصل چهارم مطرح گردیده است و در انتها نتیجه گیری کلی ارائه شده است.

## فصل دوم

### مروری بر منابع

## ۲-۱-۱- مروری بر منابع

محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی و پایان یافتن آنها در آینده ای نه چندان دور، تحقیقات جامع و وسیعی را برای یافتن منابع جدید انرژی که بتواند جایگزین سوخت‌های متداول گردند، سبب شده است. استفاده از انرژی امواج، خورشیدی، باد، هیدروکربورها، جوش هسته ای، الکترولیز آب، آزادسازی هیدروژن و منابع دیگر بعنوان راه حلی برای این مشکل ارائه شده اند.

امروزه شاید شکی باقی نمانده باشد که سوخت آینده جهان هیدروژن است. هیدروژنی که با الکترولیز آب به سهولت قابل دستیابی است و همه شرایط لازم برای یک سوخت ایده آل را دارا است. لذا نه تنها کشورهای صنعتی، بلکه حتی کشورهای آسیایی و حتی کشورهای حوزه خلیج فارس برنامه های عظیم و طولانی مدتی را در این رابطه تدارک دیده و سرمایه گذاری فراوانی را در این رابطه انجام داده اند [۱۶].

وابستگی اقتصاد آینده جهان به هیدروژن مسئله ذخیره سازی آن را از اهمیت بالایی برخوردار ساخته است. هیدروژن یک سوخت بسیار قوی است که بسادگی تولید شده و به انواع دیگر انرژی تبدیل می گردد. مصرف کنندگان عمده هیدروژن در آینده نیروگاهها، صنایع فولاد سازی، صنایع اتومبیل سازی و پیل‌های سوختی خواهند بود. از پیل‌های سوختی بعنوان منبع تامین انرژی الکتریکی فردا نام برده می شود [۱۷].

قدم اول در استفاده از این سوخت بسیار با ارزش، ذخیره سازی آن است. امکان ذخیره سازی، ظرفیت ذخیره سازی، نحوه خارج سازی و استفاده از هیدروژن، پارامترهایی حیاتی در انتخاب نوع روش ذخیره سازی است. روشهای متداول، معمولاً ذخیره سازی گازی یا جامد است. بررسیهای صورت گرفته نشان می دهند که ذخیره سازی هیدروژن با این روشها برای برخی کاربردها، خصوصاً صنایع اتومبیل، نامناسب است. برای ذخیره سازی هیدروژن به توان ورودی  $6/96 \text{ kcal/mole}$  نیاز خواهد بود [۱۸]. چون ذخیره سازی هیدروژن یک کار مکانیکی است، لذا با در نظر گرفتن افت‌های الکتریکی و حرارتی توان لازم حدود  $2/5$  برابر یعنی در حدود  $17/4 \text{ kcal/mole}$  خواهد بود [۱۹].

به علاوه به این روش باید مشکلات رسیدن به دماهای خیلی پایین را نیز افزود. روش ذخیره سازی گازی نیز چندان مناسب نخواهد بود. برای فشرده سازی یک گاز کامل از فشار یک تا  $10$  اتمسفر، به حداقل  $2/925 \text{ kcal}$  کار در دمای  $298$  کلوین نیاز است. عدم بازدهی کامل کمپرسور می تواند این مقدار را به  $4 \text{ kcal}$  افزایش دهد. با اعمال فاکتور  $2/5$  برابر، مقدار کار لازم برای ذخیره سازی حدود  $10 \text{ kcal}$  خواهد بود که کسر قابل ملاحظه ای از ارزش سوختی هیدروژن را تشکیل می دهد [۲۰]. لذا

برای ذخیره سازی هیدروژن برای مصارفی نظیر سوخت اتمی باید به روشهای غیر متعارف روی آورد.

## ۲-۱-۲- تاریخچه باطریهای قابل شارژ

تا همین اواخر، باطریهای سنتی که از الکترودهای جامد و الکترولیت های آبی استفاده می کردند، برای اکثریت کاربردهای عمومی رضایتبخش بودند. سیستم های اولیه سنتی، مانند سلول لاکلانش  $Zn-MnO_2$  و سلول منگنز آلکالاین، منابع توان مناسبی برای تجهیزات برقی پرتابل بوده (و هنوز تا حد زیادی هستند). باطری های قابل شارژ دیر پا مانند باطریهای سرب - اسیدی یا نیکل - کادمیوم مدت زمان مدیدی است که به عنوان واحدهای ذخیره کننده انرژی کوچک و متمرکز و به عنوان منابع توان کمکی در حمل و نقل زمینی، هوایی و دریایی به کار رفته اند. در طی سالیان دراز، تحقیق و توسعه در صنعت باطری اساساً جهت بهبود این سیستمهای شناخته شده، به ویژه در حوزه طراحی مهندسی و تولید آنها بوده است [۲۱-۲۲].

به هر حال، طی ۲۵ سال گذشته این وضعیت، به طور قابل ملاحظه ای تغییر کرده است. فاکتور مهمی که بر میزان تقاضای سیستمهای جدید تاثیر گذاشت، پی بردن به روند رو به رشد انرژی مورد نیاز در کشورهای توسعه یافته دنیا بود. این امر به نوبه خود نیاز به استفاده بهینه تر از منابع سوخت فسیلی باقی مانده و تغییر جهت به سوی بهره برداری از منابع جایگزین و ترجیحاً از نوع تمیز و تجدیدپذیر را ضرورت داد.

ساخت باطریها قسمت اعظم صنعت الکتروشیمیایی جهان را به خود اختصاص داده است. تاکنون مهمترین نوع این باطریها، سیستم سرب - اسیدی می باشد. اما سلولهای قلیایی ثانویه نیز بازار تجاری مهم و مجزایی را در بر می گیرند. این باطریها پر هزینه تر بوده اما به خصوص مناسب محصولات مصرفی می باشند که نیاز به ظرفیتهای نسبتاً پایینی دارند. همچنین هر جا که داشتن مشخصه های کاری خوب در دمای پایین، استحکام و نیاز کم به مراقبت و نگهداری، حائز اهمیت باشد، از این نوع باطری ها استفاده می گردد. تا این اواخر، بخش اعظم، صنعت سلولهای قلیایی یا آلکالاین مربوط به سلولهای کادمیوم - اکسید نیکل (نیکل - کادمیوم) می باشد اما جدیداً با تاخت و تاز دو سیستم دیگر احتمالاً این دو سیستم، حداقل در حوزه سلولهای آب بندی شده سلول کادمیوم - اکسید نیکل می گردند. این دو سیستم، سلول به اصطلاح "نیکل - هیبرید فلزی" و سلول قابل شارژ روی - دی اکسید منگنز می باشند.

وات ساعت بر کیلوگرم و خواص شارژ مجدد خوب، احتمال نیل به اهداف میان مدت را دارد. اما این سیستم دو نقطه ضعف مهم دارد که هزینه بالای نیکل و مسئله دشارژ خودبخود می باشد. باطریهای لیتیومی دما بالا با الکترولیت نمک مذاب نیز طی سالیان زیادی، تحت توسعه بوده اند.

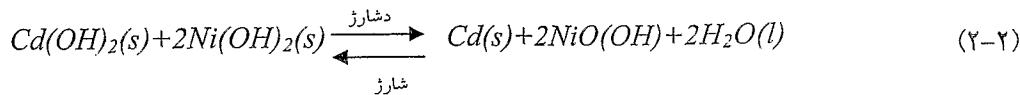
### ۲-۱-۳- باتریهای نیکل - کادمیوم

باتری آلکالاین ثانویه، اولین بار در سال ۱۸۹۹ توسط Waldemar Jungner در سوئد اختراع گردید. او سیستمی را بر پایه هیدروکسید نیکل به عنوان ماده الکترواکتیو مثبت، مخلوطی از کادمیوم و آهن به عنوان الکتروود منفی و یک محلول آبی از هیدروکسید پتاسیم به عنوان الکترولیت پیشنهاد کرد. این سلول، که نام صحیح آن سلول کادمیوم - اکسید نیکل است، تقریباً در تمام جهان به سلول " نیکل - کادمیوم " معروف می باشد و لذا در اینجا نیز از این واژه استفاده می شود. سیستم نیکل - کادمیوم به طرق مختلف و برای محدوده وسیعی از کاربردها اعم از سلولهای بدون مراقبت و نگهداری آب بندی شده، سلولهای منفذ آماده به خدمت و ... ساخته می شود.

از جمله مشخصات سلولهای نیکل - کادمیوم عمر طولانی، قابلیت اضافه شارژ مداوم، نرخهای نسبتاً بالای شارژ و دشارژ، ولتاژ تقریباً ثابت و قابلیت کار در دماهای پایین می باشد. اما هزینه کادمیوم چند برابر سرب بوده و احتمال کاهش این اختلاف قیمت، بعید بنظر می رسد. بعلاوه هزینه ساخت سلولهای نیکل - کادمیوم عموماً از سلولهای سرب - اسیدی بیشتر است به طوری که هزینه ساخت کل سرمایه گذاری برای ذخیره انرژی با این سیستم تا ده برابر بیشتر از سیستم سرب - اسیدی می باشد. خطرات ناشی از کار با کادمیوم و مسائل زیست محیطی مربوط به دفع سلول، بدون شک محدود شدن این سیستم را باعث شده است. اما به دلیل طولانی بودن عمر چرخه، نیاز کم به مراقبت و نگهداری و اعتبار خوب این باطریها برای کاربردهایی نظیر روشنایی اضطراری، سوئیچینگ شبکه برق، راه اندازی موتور و غیره مورد توجه قرار گرفته اند. عملکرد خوب باطریهای نیکل - کادمیوم در دمای پایین، منجر به مصرف وسیع آنها در سیستم های توان هواپیمایی و ماهواره های فضایی شده است. در حال حاضر، تولید باطریهای نیکل - کادمیوم، بیش از ۷٪ کل فروش باطری را در بازار جهان به خود اختصاص داده است.

الکترودها و الکترولیت سلول و واکنشهای کلی آن مطابق ذیل میباشد:



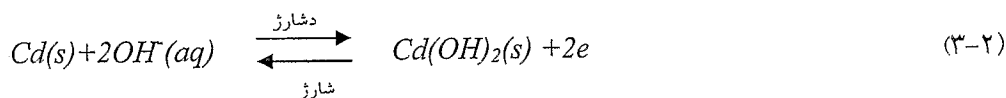


در عمل به علت تشکیل آرایشهای مختلف NiO(OH) و یک سری اکسیدهای نیکل با عدد اکسیداسیون بالاتر و با درجات مختلف هیدراسیون، واکنشهای سلولی پیچیده تر می باشند. نکته قابل ذکر این است که الکتروولیت در واکنش اصلی سلول شرکت نمی کند به طوری که غلظت آن کاملاً مستقل از وضعیت شارژ سلول است. این نکته مزیت ویژه ای به شمار می رود چون مقاومت داخلی و نقطه انجماد الکتروولیت هیچ کدام تحت تاثیر وضعیت شارژ واقع نمی شود.

با توجه به ساختمان سلولهای نیکل - کادمیوم، دانسیته انرژی عملی این سلولها در گستره Wh/kg ۱۰-۳۵ و عمر چرخه آنها در حدود چند صد سیکل به ازای سلولهای آب بندی شده و تا چند هزار سیکل در مورد سلولهای منفذ دار می باشد [۲۳].

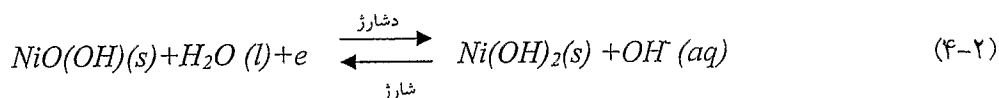
### الکترودهای منفی:

واکنشهای الکتروشیمیایی در الکتروود منفی، فرآیندهای نسبتاً ساده زیر می باشند:



اما وجود گونه هایی با قابلیت حل کم، مثل  $CdO(OH)^-$  و  $Cd(OH)^-$  نیز مشخص شده است. کادمیوم دچار خوردگی نمی گردد چون در یک محلول مشابه، پتانسیل آن نسبت به هیدروژن مثبت تر است. الکتروود منفی به دو روش تهیه می گردد. یکی شامل احیای الکتروشیمیایی مشترک محلولی از کادمیوم و سولفات آهن است. در روش دیگر از مخلوطهای خشک هیدروکسید یا اکسید کادمیوم و  $Fe_3O_4$  یا پودر آهن استفاده می گردد [۲۳].

واکنشهای الکتروشیمیایی اصلی الکترودهای مثبت با معادله زیر نمایش داده می شوند:



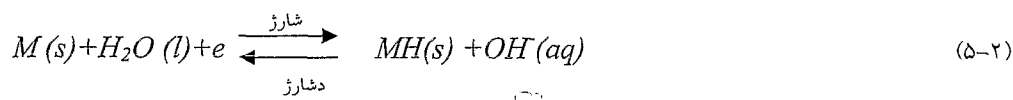
اما در ابتدای شارژ، مقداری اکسیدهای نیکل هیدراته با عدد اکسیداسیون بالاتر تشکیل می شوند که به آرامی به NiO(OH) و اکسیژن تجزیه می شوند. هیدروکسید نیکل طی یک روش کنترل شده از سولفات نیکل ترسیب می گردد تا ذراتی ریز و با مساحت وسیع تولید شوند. در اینجا نیز مانند الکتروود



کادمیوم، ممکن است قبل از این که پودر هیدروکسید نیکل در داخل پاکت ها قرار بگیرد، به شکل گلوله درآورده شود [۲۳].

## ۲-۱-۴- باطریهای هیبرید فلزی - اکسید نیکل (NiMH)

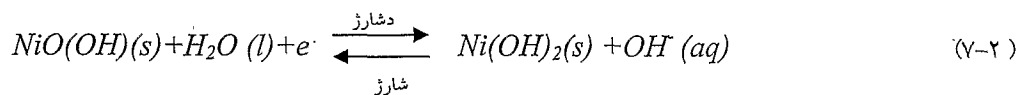
شیمی سلول آب بندی شده نیکل - هیبرید فلزی (که استعمال واژه سلول هیبرید فلزی - اکسید نیکل برای آن منطقی تر است) مشابه با سلول دیرینه تر هیدروژن - اکسید نیکل است. این سلول از اغلب جهات نظیر خواص عملکردی مشابهت زیادی با سلول نیکل - کادمیوم آب بندی شده داشته، اما در این سلول به جای کادمیوم، از هیدروژن جذب شده در آلیاژ فلزی به عنوان ماده فعال منفی استفاده می شود. حذف کادمیوم نه تنها موجب افزایش دانسیته انرژی می گردد بلکه از نظر دفع زباله، منبع سازگارتری با محیط زیست می باشد، ایجاد می گردد. اما سلول نیکل - هیبرید فلزی دارای قابلیت‌هایی با نرخ کمتر و بقای شارژ ضعیفتر بوده و تحمل آن در برابر اضافه شارژ از سلول نیکل - کادمیوم کمتر است. در یک سلول الکتروشیمیایی، واکنش مربوط به الکتروود منفی را می توان به شکل زیر نوشت:



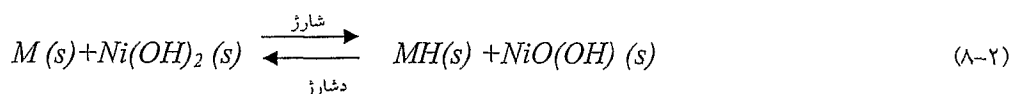
که در آن هیبرید فلزی، در حالت تعادل (یا نزدیک به حالت تعادل) با هیدروژن گازی است و بنابراین emf از رابطه زیر به دست می آید:

$$\frac{-RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (6-2)$$

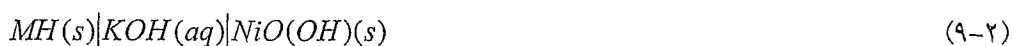
واکنش مربوط به الکتروود مثبت، مشابه سلول نیکل - کادمیوم است:



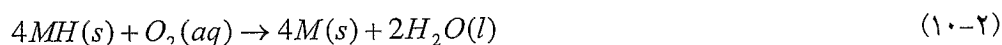
به طوری که واکنش کلی سلول برابر است با:



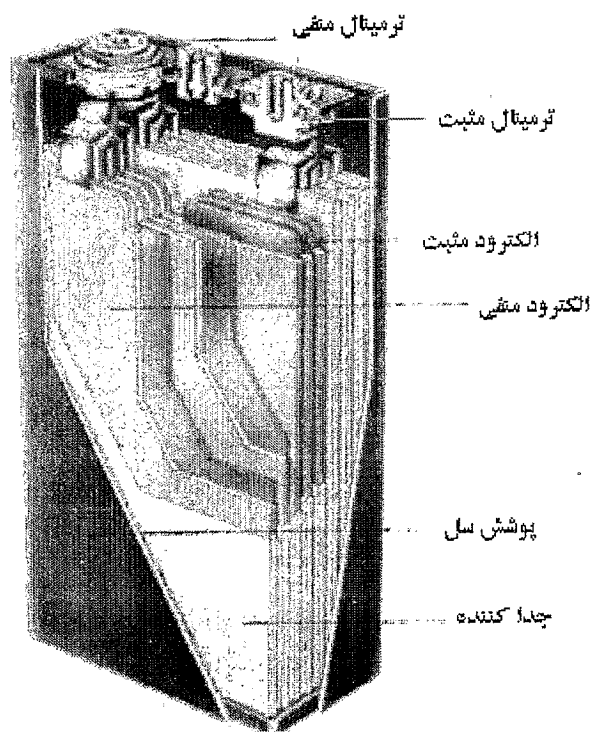
طریقه نوشتار سلول به شکل زیر است:



الکترولیت این سلول نیز مانند سلول نیکل - کادمیوم از جنس هیدروکسید پتاسیم غلیظ است. با توجه به آلیاژ فلزی مورد استفاده، مقدار emf معمولاً در گستره ۱/۳۵-۱/۳۲ است که تقریباً معادل با سلول نیکل - کادمیوم می باشد. نکته قابل توجه این است که ترکیب الکترولیت طی چرخه ها کاملاً ثابت می ماند. بر خلاف سلول نیکل - کادمیوم، در اینجا آب در واکنش سلولی شرکت نمی کند. توازن سلول بستگی به مقدار هیدروکسید نیکل موجود در آن دارد. در این رو هنگام اضافه شارژ، اکسیژن در مثبت به جای هیدروژن در منفی تولید می شود. به شرط آنکه تا پایان چرخه شارژ یا هنگام اضافه شارژ مقدار جریان محدود باشد، اکسیژن قادر است از جدا کننده نفوذ کرده و مطابق با معادله زیر مجدداً ترکیب شود:



و از این رو از هرگونه تشکیل فشار جلوگیری می گردد. در الکتروود منفی، دشارژ کمکی هم به کار گرفته می شود. شکل ۱-۲ شمایی از ساختار داخلی باتریهای NiMH را نشان می دهد [۲۳].



شکل ۱-۲- تصویر شماتیک از ساختار داخلی یک باتری NiMH

سلولهای نیکل هیدرید فلزی را می توان با نرخ 2C دشارژ و با نرخ 1C شارژ نمود. بنابراین سلولی در اندازه AA و ظرفیت اسمی 1 را می توان تا حد جریان بیشینه دشارژ نمود. چگالی انرژی این سلولها بستگی شدیدی به نرخ داشته لیکن جهت مقایسه می توان اظهار نمود که میزان آن 25٪ بیشتر از چگالی انرژی یک سلول نیکل - کادمیوم معادل است.

نقطه ضعف اصلی سلول نیکل - هیدرید فلزی، دشارژ خود بخود است که مقدار آن تا 4 الی 5 درصد در روز گزارش شده است. این امر عمدتاً به علت حل اکسیژن در الکترولیت و واکنش آن با الکتروود مثبت روی میدهد. همچنین ممکن است این سلولها دچار افت ولتاژ یا اثر حافظه ای شوند که در آن ماده فعال مصرف نشده در چرخه های سطحی، تغییر حالت می دهد و در نتیجه تا زمانی که یک چرخه شارژ - دشارژ کامل انجام نگردد، امکان شرکت در دشارژ جهت ماده فوق میسر نمیگردد.

معمولاً این سلولها در جریان ثابت و با نرخ شارژ مجدد می گردند که لزوم کنترل دمای سلول آن را محدود می گرداند و اکسیژن تولید شده در الکتروود مثبت تا پایان چرخه شارژ یا هنگام اضافه شارژ، در الکتروود منفی پخش می گردد.

## ۲-۱-۴-۲- کاربردهای باتریهای هیدرید فلزی

در سالهای انتهایی قرن بیستم چنین پیش بینی می شد که با شروع قرن جدید میزان مصرف باتری های نیکل - هیدرید فلزی از باتری های نیکل کادمیوم پیشی بگیرد. امروزه تحقق این پیش بینی ثابت شده است. سلولهای نیکل - هیدرید فلزی در گستره وسیعی از مصارف بی سیم، تجهیزات ارتباطاتی و سایر کاربردهای با چرخه عمر طولانی و نرخ بالا استفاده می شوند.

چگونگی کاهش قیمت باتریهای قابل شارژ نیکل - هیدرید فلزی و بهبود عملکرد این باتریها بسیار مهم می باشد. از این رو تحقیقات گسترده ای جهت کاهش هزینه و بهبود عملکرد این باتریها صورت گرفته است.

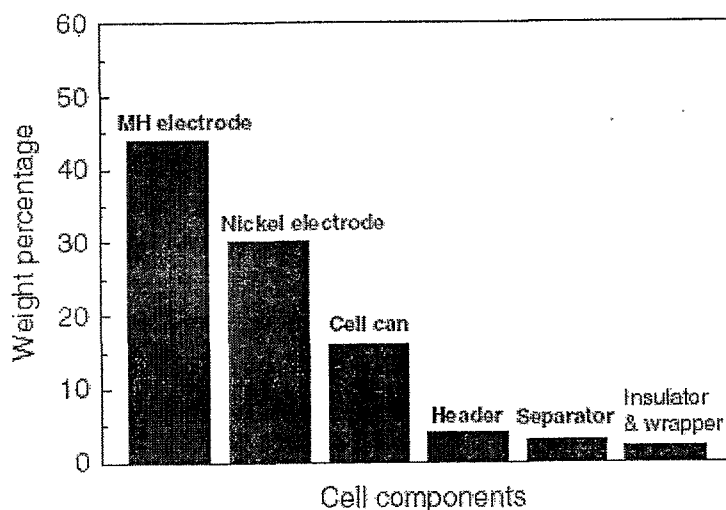
دو راه برای افزایش چگالی انرژی باتریهای NiMH وجود دارد:

الف) کاهش وزن کلی باتری

ب) افزایش ظرفیت خروجی باتری

توزیع وزن اجزای سلول باتری NiMH در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. در این شکل الکتروود MH بالاترین درصد وزنی را تشکیل می دهد که نشان می دهد که اگر ظرفیت انرژی ویژه آلیاژ بهبود یابد، چگالی انرژی سلولهای NiMH افزایش می یابد [۲۱].

در طی ۱۵ سال گذشته، تلاشهای وسیعی برای توسعه و بهینه کردن آلیاژهای جاذب هیدروژن به عنوان الکترود منفی در سلولهای NiMH صورت گرفته است. بسیاری از تحقیقات بر روی اثر ترکیبات کمیاب خاکی، فرآیندهای متالورژیکی و ریز ساختار آلیاژ بر روی ظرفیت جذب هیدروژن و پایداری سیکلها می باشد [۲۴]



شکل ۲-۲- توزیع درصد وزنی اجزاء باتری NiMH [۲۱]

در حال حاضر ظرفیت ویژه آلیاژهای هیدریدی نوع  $AB_5$  به بیش از  $320 \text{ mAh/g}$ ، یعنی ۲۰ درصد بیش از ظرفیت اولیه  $270-250 \text{ mAh/g}$  در طی ۱۵ سال گذشته رسیده است. برای سلولهای کوچک استوانه ای NiMH، چگالی انرژی تا  $80 \text{ Wh/kg}$  افزایش یافته است. این در حالی است که مقادیر اولیه در حدود  $45 \text{ Wh/kg}$  بوده اند.

آلیاژهای چند فازی از نوع  $AB_2$  بر پایه  $Zr-Ti-Ni$  و آلیاژهای هیدریدی از نوع  $AB_3$  بر پایه  $Mg-Ni$  احتمالاً نامزدهائی برای جایگزینی ماده الکترود منفی سلولهای NiMH در آینده خواهد بود، زیرا ظرفیت ویژه بالا یعنی بیش از  $380 \text{ mAh/g}$  را دارا هستند.

الکترود مثبت حدود ۳۰٪ کل وزن سلول را اشغال می کند (شکل ۲-۲). با سبک تر نمودن الکترود نیکل یا جایگزینی الکترود نیکل با چگالی انرژی بالاتر، ارائه باتریهای NiMH با میزان چگالی انرژی بیشتر ممکن میگردد [۲۴].

الکترودهای زینتر شده نیکل با چگالی انرژی  $400-500 \text{ mAh/ml}$  در سلولهای NiMH اولیه از جمله دلایل کم بودن چگالی انرژی این باتری ها بود. سپس الکترودهای نیکل خمیری تکامل یافته و با