

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مواد

# ساخت آلیاژ منیزیوم - نیکل بعنوان ذخیره کننده هیدروژن و تأثیر عناصر آلیاژی بر خواص آن

پایان نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

فروغ السادات دهقانی

استاد راهنما

دکتر احمد ساعتچی

دکتر کیوان ریسی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد خانم فروغ السادات دهقانی  
تحت عنوان

## ساخت آلیاژ منیزیوم - نیکل بعنوان ذخیره کننده هیدروژن و تأثیر عناصر آلیاژی بر خواص آن

در تاریخ ۹۰/۰۱/۱۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر احمد ساعتچی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر کیوان رئیسی

۲- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر محمدحسین عنایتی

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر محمد ژبانی

۳- استاد داور

دکتر محمود منیرواقفی

۴- استاد داور

دکتر مسعود پنجه پور

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## تشکر و قدردانی

✦ سپاس بر آستان معبودی می‌ستایم که حکمت و دست پرتوان اراده‌اش مرا در اقیانوس ژرف و پرتلاطم زندگی، بی‌یاری و ناامیدی نگذاشت و شالوده علم و دانش را در وجودم سرشت و جانم را تشنه آموختن آفرید.

✦ خالصانه‌ترین سپاس‌ها را به خانواده عزیزم برای محبت‌های عاشقانه و فداکاری‌های سبزشان تقدیم می‌کنم.

✦ از آقایان **دکتر ساعتچی** و **دکتر رئیسی** به خاطر تلاش‌ها و پشتیبانی‌های ارزنده‌شان و **دکتر عنایتی** و **دکتر کریمی زاده** که توفیق بهره‌گیری از مشاوره‌های راه‌گشای‌شان را داشتم کمال تشکر و قدردانی را دارم.

✦ از جناب آقای مهندس رمضان ذوالفقاری به خاطر دلگرمی‌ها، همدلی‌ها و حمایت‌های بی‌دریغشان از صمیم قلب تشکر کنم.

✦ از خانم مهندس اکرم شاهچراغی و زهرا علوی‌کیانی ز بخاطر همکاری‌های صمیمانه و صادقانه‌شان سپاس گزارم.

✦ در پایان نیز از ی‌کایک دوستانم که مرا در این دو سال همراهی و تحمل کردم متشکرم.

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی  
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین  
پشتیبان است.  
به پاس قلب بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید  
و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

## این مجموعه تقدیم به پدر و مادر عزیزتر از جانم



## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۱ ..... چکیده ..... ۱

### فصل اول: مقدمه

### فصل دوم: مرور منابع

۴ ..... ۱,۲ انواع باتری هلد ..... ۴

۵ ..... ۱,۱,۲ باتری های نیکل-هیدرید فلزی ..... ۵

۹ ..... ۲,۲ مواد ذخیره کننده هیدروژن ..... ۹

۱۰ ..... ۱,۲,۲ انواع آلیاژهای ذخیره کننده هیدروژن ..... ۱۰

۱۴ ..... ۲,۲,۲ ترمودینامیک تشکیل هیدرید فلزی ..... ۱۴

۱۸ ..... ۳,۲,۲ سینتیک تشکیل هیدرید فلزی ..... ۱۸

۲۱ ..... ۳,۲ آلیاژسازی مکانیکی ..... ۲۱

۲۲ ..... ۱,۳,۲ فرایندهای حین آلیاژسازی مکانیکی ..... ۲۲

۲۳ ..... ۲,۳,۲ فاکتورهای مؤثر بر فرایند آسیاب کاری ..... ۲۳

۲۴ ..... ۳,۳,۲ اثر آسیاب کاری بر مواد ذخیره کننده هیدروژن ..... ۲۴

۲۵ ..... ۴,۲ خواص الکتروشیمیایی الکترودهای هیدرید فلزی ..... ۲۵

۲۷ ..... ۱,۴,۲ ظرفیت دشارژ ..... ۲۷

۲۸ ..... ۲,۴,۲ سیکل کاری و ابقای ظرفیت ..... ۲۸

۲۸ ..... ۳,۴,۲ تأثیر دما ..... ۲۸

۲۹ ..... ۴,۴,۲ روش های بهبود خواص الکترودهای هیدرید فلزی ..... ۲۹

### فصل سوم: مواد و روش های انجام آزمایش

۳۶ ..... ۱,۳ مواد اولیه ..... ۳۶

۳۶ ..... ۲,۳ عملیات آلیاژسازی مکانیکی ..... ۳۶

۳۷ ..... ۳,۳ مشخصه یابی ذرات پودر ..... ۳۷

۳۷ ..... ۱,۳,۳ آنالیز فازی به کمک پراش پرتو ایکس ..... ۳۷

۳۷ ..... ۲,۳,۳ ارزیابی مرفولوژی ذرات پودر ..... ۳۷

۳۸ ..... ۳,۳,۳ تعیین ریزساختار و تعیین اندازه دانه با TEM ..... ۳۸

۳۸ ..... ۴,۳ آزمون های الکتروشیمیایی ..... ۳۸

۳۸ ..... ۱,۴,۳ آزمون گالوانو استات ..... ۳۸

۳۸ ..... ۲,۴,۳ مطالعات طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ..... ۳۸

۳۹..... ۳,۴,۳ آزمون پلاریزاسیون آندی.....

۳۹..... ۵,۳ مراحل انجام آزمایش.....

۳۹..... ۱,۵,۳ روش اول.....

۴۰..... ۲,۵,۳ روش دوم.....

**فصل چهارم: بحث و نتایج**

۴۲..... ۱,۴ مطالعات فازی.....

۴۲..... ۱,۱,۴ روش اول.....

۴۵..... ۲,۱,۴ روش دوم.....

۵۱..... ۳,۴,۱ شناسایی فاز در سطح الکتروود بعد از شارژ و دشارژ.....

۵۱..... ۲,۴ مطالعات مورفولوژیکی.....

۵۱..... ۱,۲,۴ روش اول.....

۵۲..... ۲,۲,۴ روش دوم.....

۵۴..... ۳,۴ مطالعات ساختاری.....

۵۶..... ۴,۴ بررسی رفتار شارژ/ دشارژ.....

۵۶..... ۱,۴,۴ بررسی ظرفیت دشارژ.....

۶۶..... ۲,۴,۴ بررسی پایداری سیکل.....

۶۸..... ۵,۴ بررسی سینتیکی فرآیند.....

۶۸..... ۱,۵,۴ آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....

۷۴..... ۲,۵,۴ آزمون پلاریزاسیون آندی.....

**فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات**

۷۸..... ۱,۵ نتیجه گیری.....

۸۰..... ۲,۵ پیشنهادات.....

۸۱..... مراجع.....



## فهرست جداول

عنوان

صفحه

۵	جدول ۱,۲- مقایسه‌ی باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی با دیگر باتری‌ها.....	
۱۰	جدول ۲,۲- ظرفیت تئوری چهار گروه اصلی آلیاژهای ذخی‌ره‌کننده هی‌دروژن.....	
۱۱	جدول ۳.۲- مشخصات آلیاژهای پر کاربرد AB.....	
۱۲	جدول ۴,۲- مشخصات آلیاژهای پر کاربرد $AB_2$ .....	
۱۳	جدول ۵,۲- مشخصات آلیاژهای پر کاربرد $AB_5$ .....	
۱۹	جدول ۶,۲- ضرایب نفوذ برای آلیاژهای مختلف.....	
۲۰	جدول ۷,۲- دانسیته جریان‌های تبادلی برای آلیاژهای مختلف.....	
۳۶	جدول ۱,۳- درصد خلوص و اندازه ذرات مواد اولیه.....	
۵۰	جدول ۱,۴- تغیری‌رات پارامتر شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری.....	
۶۸	جدول ۲,۴- مقادیر $R_B$ و $C_{max}$ برای آلیاژهای مختلف.....	
۷۲	جدول ۳,۴- پارامترهای بدست آمده از مدار معادل الکتریکی.....	
۷۷	جدول ۴,۴- مقادیر $i_C$ بدست آمده از منحنی پلاری‌زاسی‌ون آندی.....	

## فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

شکل ۱،۲- باتری نیکل- هیدرید فلزی.....	۷
شکل ۲،۲- دسته بندی هیدریدهای فلزی.....	۱۰
شکل ۳،۲- شمای کلی نمودارهای دما- فشار- ترکیب.....	۱۵
شکل ۴،۲- الف) مراحل جوانه زنی فاز $\beta$ از $\alpha$ در حین شارژ و ب) جوانه زنی فاز $\alpha$ از فاز $\beta$ در حین دشارژ.....	۱۵
شکل ۵،۲- منحنی نایکوئیست آلیاژ $Mg_2Ni$ در عمق دشارژهای مختلف.....	۲۱
شکل ۶،۲- تغییر فرم پودر در برخورد با گلوله ها.....	۲۳
شکل ۷،۲- شمای کلی منحنی شارژ و دشارژ.....	۲۷
شکل ۸،۲- میکروساختاری ایده آل از یک آلیاژ میکرو کپسول.....	۳۰
شکل ۹،۲- تغییر ساختار آمورف به کریستالی طی سیکل های شارژ و دشارژ.....	۳۴
شکل ۱۰،۲- روش های افزایش پایداری سیکل در $MgNi$ .....	۳۵
شکل ۱،۳- نمودار فازی منی-زی-م- نی-کل.....	۴۰
شکل ۲،۳- روندنمای پروژه.....	۴۱
شکل ۱،۴- الگوهای پراش مخلوط منی-زی-م و نی-کل در ساعت های آسیاب کاری مختلف.....	۴۴
شکل ۲،۴- الگوهای پراش مخلوط منی-زی-م و نی-کل در ساعت های آسیاب کاری مختلف.....	۴۵
شکل ۳،۴- الگوی پراش آلیاژهای $Mg_2Ni$ و $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ .....	۴۶
شکل ۴،۴- الگوهای پراش مخلوط منی-زی-م و کبالت با نسبت اتمی ۲ به ۱.....	۴۶
شکل ۵،۴- الگوی پراش آلیاژهای $Mg_2Ni$ و $Mg_2Ni_{0.8}Co_{0.2}$ .....	۴۷
شکل ۶،۴- الگوی پراش آلیاژهای $Mg_2Ni$ و $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$ .....	۴۷
شکل ۷،۴- الگوهای پراش مخلوط منی-زی-م و کبالت با نسبت اتمی ۲ به ۱.....	۴۸
شکل ۸،۴- الگوهای پراش آلیاژ $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ را پس از افزودن کبالت در ساعتهای مختلف آسیاب کاری.....	۴۹
شکل ۹،۴- جابجایی پی-ک صفحه (۰۰۳) فاز $Mg_2Ni$ به سمت چپ با افزایش زمان آسیاب کاری.....	۴۹
شکل ۱۰،۴- تغییری پارامتر شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری.....	۵۰
شکل ۱۱،۴- الگوهای پراش آلیاژ $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$ .....	۵۰
شکل ۱۲،۴- الگوی پراش اشعه ای-کس را برای آلیاژ $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ بعد از هشت سی-کل شارژ و دشارژ.....	۵۱
شکل ۱۳،۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای $Mg_2Ni$ : الف) قبل از شارژ و دشارژ، ب) بعد از شارژ و دشارژ.....	۵۲
شکل ۱۴،۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ : الف) قبل از شارژ و دشارژ، ب) بعد از شارژ و دشارژ.....	۵۲

- شکل ۱۵،۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای  $Mg_2Ni_{0.8}Co_{0.2}$  (الف) قبل از شارژ و دشارژ، (ب) بعد از شارژ و دشارژ..... ۵۳
- شکل ۱۶،۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای  $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$  (الف) قبل از شارژ و دشارژ، (ب) بعد از شارژ و دشارژ..... ۵۳
- شکل ۱۷،۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای  $Mg_2Ni$  (الف) قبل از شارژ و دشارژ، (ب) بعد از شارژ و دشارژ..... ۵۳
- شکل ۱۸،۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای  $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$  (الف) قبل از شارژ و دشارژ، (ب) بعد از شارژ و دشارژ..... ۵۴
- شکل ۱۹،۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای  $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$  (الف) قبل از شارژ و دشارژ، (ب) بعد از شارژ و دشارژ..... ۵۴
- شکل ۲۰،۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری آلیاژ پایه  $Mg_2Ni$  با ۵۰ ساعت آسیاب کاری: (الف) زمی نه روشن، (ب) طرح پراش..... ۵۵
- شکل ۲۱،۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری آلیاژ پایه  $Mg_2Ni$  با ۸۰ ساعت آسیاب کاری: (الف) زمی نه روشن، (ب) پراش..... ۵۵
- شکل ۲۲،۴- منحنی های شارژ پتانسیل نسبت به زمان آلیاژ پایه  $(Mg_2Ni)$ ..... ۵۶
- شکل ۲۳،۴- منحنی های دشارژ پتانسیل نسبت به ظرفیت دشارژ (زمان) آلیاژ پایه  $(Mg_2Ni)$ ..... ۵۷
- شکل ۲۴،۴- منحنی های شارژ پتانسیل نسبت به زمان آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ ..... ۵۹
- شکل ۲۵،۴- منحنی های شارژ پتانسیل نسبت به زمان آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.8}Co_{0.2}$ ..... ۶۰
- شکل ۲۶،۴- منحنی های شارژ پتانسیل نسبت به زمان آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$ ..... ۶۱
- شکل ۲۷،۴- منحنی های دشارژ پتانسیل نسبت به ظرفیت دشارژ (زمان) آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ ..... ۶۱
- شکل ۲۸،۴- منحنی های دشارژ پتانسیل نسبت به ظرفیت دشارژ (زمان) آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.8}Co_{0.2}$ ..... ۶۱
- شکل ۲۹،۴- منحنی های دشارژ پتانسیل نسبت به ظرفیت دشارژ (زمان) آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$ ..... ۶۲
- شکل ۳۰،۴- منحنی های شارژ پتانسیل نسبت به زمان آلیاژ پایه  $Mg_2Ni$ ..... ۶۳
- شکل ۳۱،۴- منحنی های دشارژ پتانسیل نسبت به ظرفیت دشارژ (زمان) آلیاژ پایه  $Mg_2Ni$ ..... ۶۳
- شکل ۳۲،۴- منحنی های شارژ پتانسیل نسبت به زمان آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ ..... ۶۴
- شکل ۳۳،۴- منحنی های دشارژ پتانسیل نسبت به ظرفیت دشارژ (زمان) آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$ ..... ۶۴
- شکل ۳۴،۴- منحنی های شارژ پتانسیل نسبت به زمان آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$ ..... ۶۵
- شکل ۳۵،۴- منحنی های دشارژ پتانسیل نسبت به ظرفیت دشارژ (زمان) آلیاژ پایه  $Mg_2Ni_{0.7}Co_{0.3}$ ..... ۶۵
- شکل ۳۶،۴- ظرفیت دشارژ بر حسب شماره سیکل برای آلیاژهای  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$  ( $X=0/1$  و  $0/2$  و  $0/3$ )..... ۶۷
- شکل ۳۷،۴- ظرفیت دشارژ بر حسب شماره سیکل برای آلیاژهای  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$  ( $X=0/1$  و  $0/2$  و  $0/3$ )..... ۶۸
- شکل ۳۸،۴- منحنی های نایکویست آلیاژهای  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$  ( $X=0$ ،  $0/1$ ،  $0/2$  و  $0/3$ )..... ۷۱

- شکل ۳۹,۴- منحنی‌های نایکوییست آلیاژهای  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$  ( $X=0, 0/1$  و  $0/3$ ) ..... ۷۱
- شکل ۴۰,۴- امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ  $Mg_2Ni$  در سیکل‌های ۱، ۴ و ۸ ..... ۷۲
- شکل ۴۱,۴- تغییرات امپدانس فرآیند دشارژ نمونه‌ی  $Mg_2Ni$  نسبت به درصد‌های متفاوت عمق دشارژ (DOD) ..... ۷۳
- شکل ۴۲,۴- منحنی‌های پلاریزاسیون آندی آلیاژهای  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$  ( $X=0, 0/1, 0/2$  و  $0/3$ ) ..... ۷۴
- شکل ۴۳,۴- منحنی‌های پلاریزاسیون آندی آلیاژهای  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$  ( $X=0, 0/1$  و  $0/3$ ) ..... ۷۶

## چکیده

آلیاژ  $Mg_2Ni$  یکی از پر کاربردی‌ترین آلیاژهای ذخیره‌کننده هیدروژن در آند باتریهای Ni-MH است. در سالهای اخیر بهبود عملکرد این آلیاژ توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. در پژوهش حاضر سعی شده با جایگزینی عنصر کبالت به جای نیکل در حین فرآیند آسیاب کاری خواص الکتروشیمیایی این آلیاژ بهبود داده شود. ابتدا آلیاژ تک‌فاز  $Mg_2Ni$ ، از ۵۰ ساعت آسیاب کاری پودرهای منیزیم و نیکل با نسبت استوکیومتری ساخته شد و خواص الکتروشیمیایی آن از جمله ظرفیت دشارژ و پایداری سیکل مورد بررسی قرار گرفت. سپس به منظور بررسی تأثیر مقادیر مختلف کبالت بر عملکرد این آلیاژ، آلیاژهای اسمی  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$  ( $x=0/1, 0/2$  و  $0/3$ ) ساخته شد. برای ساخت این آلیاژها، در روش اول مقادیر استوکیومتری از کبالت، منیزیم و نیکل تحت شرایطی مشابه با آلیاژ پایه به مدت ۵۰ ساعت مورد آسیاب کاری قرار گرفت. در روش دوم مقادیر مختلف کبالت پس از ایجاد فاز  $Mg_2Ni$  (طی ۵۰ ساعت آسیاب کاری) به مخلوط اضافه شده و ۳۰ ساعت دی‌گر آسیاب کاری شد. به منظور بررسی اثر جانشینی کبالت و همچنین برطرف کردن اثر زمان آسیاب کاری، آلیاژ پایه نیز ۳۰ ساعت بیشتر آسیاب کاری شد تا عملکرد آن با آلیاژهای حاوی کبالت تهیه شده به روش دوم مقایسه شود. در آلیاژهای حاوی کبالت که به روش اول تهیه شدند، فازهای ثانویه  $Mg_2Co$  و  $MgCo_2$  شناسایی شد. این فازها به دلیل سینتیک تشکیل سریعتر نسبت به فاز  $Mg_2Ni$  تشکیل شدند. همچنین جابجایی محسوسی نیز در پیک‌های فاز  $Mg_2Ni$  مشاهده نشد. در واقع انحلال کبالت در آلیاژ که هدف اصلی بود، تأمین نشد. در آلیاژهایی که به روش دوم تهیه شده بودند، هیچ فاز ثانویه و نامطلوبی دیده نشد و جابجایی پیک‌های فاز  $Mg_2Ni$  به صورت محسوس و قابل قبول مشاهده شد که بیانگر انحلال کبالت در این فاز بود. ساختار آلیاژهای پایه تهیه شده به دو روش توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار هر دو آلیاژ مرکب از ساختارهای نانوکریستالی و آمورف بود، تنها با این تفاوت که کریستالهای آلیاژ تهیه شده به روش دوم ریزتر و از توزیع یکنواخت‌تری برخوردار بود. به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی آلیاژها، پودرها تحت پرس سرد قرار گرفتند و به صورت الکترودهای کاری در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی تحت آزمون‌های شارژ و دشارژ سی‌کلی، طی ف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون آندی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که کبالت در آلیاژهای تهیه شده به روش اول منجر به کاهش ظرفیت دشارژ شده ولی پایداری سیکل آلیاژ را بهبود می‌بخشد. در آلیاژهای تهیه شده به روش دوم، حضور کبالت موجب افزایش ظرفیت دشارژ و کاهش پایداری سیکل شد. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که افزودن کبالت به روش اول تأثیر محسوسی بر فرآیند نفوذ هیدروژن در بالک الکترودها نداشته اما منجر به کند شدن فرایند انتقال بار شده است. این در حالی است که افزودن کبالت به روش دوم موجب تسریع هر دو فرایند نفوذ هیدروژن در بالک الکترودها و انتقال بار شده است. نتایج پلاریزاسیون آندی نیز تطابق قابل قبولی را با آزمون‌های مذکور ارایه دادند.

کلمات کلیدی: ذخیره‌کننده هیدروژن، آلیاژ نانو ساختار  $Mg_2Ni$ ، خواص الکتروشیمیایی، آلیاژسازی مکانیکی

## فصل اول

### مقدمه

امروزه با پیشرفت تکنولوژی و نیاز روزافزون جامعه بشری به انرژی، تحقیقات به سمت تامین این نیاز و بهبود کاستی های آن در حال رشد است. به همین منظور دستیابی به مولدهای انرژی قابل حمل و دوست دار محیط زیست مورد مطالعه گسترده قرار گرفته است. در این میان هیدروژن به عنوان سوختی پاک مورد توجه ویژه قرار گرفته است. از طرف دیگر ذخیره سازی هیدروژن به صورت هیدرید فلزی به عنوان ایمن ترین و جذاب ترین روش ذخیره سازی در حال حاضر است. بر این اساس در دهه های اخیر توسعه آلیاژهای ذخیره کننده هیدروژن با قابلیت های کاربردی بهینه مورد بررسی قرار گرفته است.

عمده ترین کاربرد این آلیاژها در پیل های سوختی و باتری های نیکل-متال هیدرید<sup>۱</sup> است. در این پژوهش پارامترهای مطرح برای کاربرد در باتری ها مد نظر قرار گرفته است. آلیاژهای ذخیره کننده هیدروژن به عنوان آند در این باتری ها ایفای نقش می کنند و نقش برجسته ای بر عملکرد آن دارند. در بین این آلیاژها، منیزیم و آلیاژهای پایه منیزیم بدلیل ظرفیت ذخیره سازی بیشتر، سبک بودن، ارزان بودن و فراوانی اجزا تشکیل دهنده مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند. در کنار این مزایا منیزیم دارای مشکلاتی است که استفاده عملی از آن را محدود کرده است. منیزیم دارای سرعت جذب و واجذب هیدروژن بسیار پایین است که استفاده از آن را به عنوان ذخیره کننده هیدروژن در باتری های Ni-MH محدود می کند. آلیاژهای منیزیم-نیکل همچون  $Mg_2Ni$  و  $MgNi$  به منظور بهبود عملکرد منیزیم ارائه شدند، اما تحقیقات برای بهبود سینتیک و خواص الکتروشی می ایی این آلیاژها به همراه حفظ مقرون به صرفه بودن همچنان ادامه دارد.

---

<sup>۱</sup> Ni-MH

به طور کلی مؤثرترین و کاربردیترین روش‌های ارائه شده جهت بهبود خواص آلیاژهای ذخیره کننده هیدروژن مورد استفاده به عنوان آند در باتری‌های Ni-MH شامل کنترل اندازه دانه، اصلاح سطحی با پوشش‌های فلزی و ترکیبات آلی / غیرآلی، افزودن اکسیدهای فلزات واسطه به عنوان کاتالیست‌های آزاد کننده هیدروژن و جانشینی عنصری است. در این بین جانشینی عنصری گسترده‌ترین روش برای افزایش کارایی این آلیاژهاست که بخش عظیمی از پژوهش‌ها را در این زمینه به خود اختصاص داده است. بر طبق مطالعات انجام شده عناصری هم چون Al, Ti, Co, Mo, Mn منجر به بالا بردن ظرفیت دشارژ و عمر کاری این آلیاژها می‌شود. نکته حایز اهمیت در این مورد عدم همخوانی کامل نتایج ارایه شده است که این مسئله مربوط به حساسیت بالای خواص الکتروشی‌می‌ای این آلیاژها به مشخصات ساختاری و متالورژی‌کی می‌باشد. یکی از جذاب‌ترین عناصر برای جانشینی در این آلیاژها، عنصر کبالت است. تاکنون اغلب مطالعات انجام شده در این زمینه مربوط به آلیاژهای  $(LaNi_5)AB_5$  بوده است. از طرف دیگر بررسی‌های انجام شده در زمینه جانشینی کبالت در آلیاژهای پایه منیزیوم از همخوانی نتایج قابل قبولی برخوردار نیستند. در برخی تحقیقات کبالت منجر به افزایش پایداری سی‌کل و کاهش ماکزیم ظرفیت دشارژ شده و در برخی دیگر نتایج عکس حاصل شده است.

بنابراین در این پژوهش نیز تاثیر افزودن مقادیر مختلف کبالت بر روی ظرفیت دشارژ و پایداری سیکل آلیاژ  $Mg_2Ni$  مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، افزودن کبالت به آلیاژ نانو ساختار/آمورف  $Mg_2Ni$  با دو روش طی آسیاب کاری مکانیکی بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که نحوه افزودن کبالت تاثیرات محسوسی را بر ویژگی‌های ساختاری و به تبع عملکرد الکتروشی‌می‌ای آلیاژ  $Mg_2Ni$  دارد.

## فصل دوم

### مرور منابع

#### ۱,۲ انواع باتری‌ها

باتری در اصل یک سیستم الکتروشیمیایی با دو قسمت اصلی، الکترودها و الکترولیت است که الکترولیت، عامل ارتباط بین الکترودهاست. این ساختار الکتروشیمیایی باعث می‌شود که انرژی الکتریکی در باتری ذخیره شده و در مواقع لزوم مورد استفاده قرار گیرد. باتری‌ها به دو گروه باتری‌های اولیه و باتری‌های ثانویه تقسیم می‌شوند:

باتری‌های اولیه بعد از مصرف شدن کامل انرژی الکتریکی ذخیره شده در آنها، قابل استفاده مجدد نمی‌باشند. باتری‌های ثانویه بعد از مصرف انرژی الکتریکی ذخیره شده در آنها قابل بازیابی و ذخیره سازی مجدد (شارژ شدن) به وسیله ی یک منبع خارجی می‌باشند. ساخت باتری‌های ثانویه با الکترولیت آبی، قسمت اعظم صنعت الکتروشیمیایی جهان را به خود اختصاص می‌دهد. مهمترین نوع این باتری‌ها، سیستم سرب- اسیدی می‌باشد، اما باتری‌های قلیایی ثانویه نیز بازار تجاری مجزایی را در بر می‌گیرند. این باتری‌ها پرهزینه بوده اما برای محصولات که نیاز به ظرفیت‌های نسبتاً پایینی دارند، مناسب هستند. همچنین هر جا که داشتن مشخصه‌های کاری خوب در دمای پایین، استحکام و نیاز کم به مراقبت و نگهداری حائز اهمیت باشد، مانند کاربردهای هوایی، از این نوع باتری‌ها استفاده می‌گردد. در سالهای گذشته، بخش اعظم صنعت باتری‌های قلیایی مربوط به باتری‌های کادمیوم- اکسید نیکل (نیکل- کادمیوم) بوده، اما به تازگی باتری‌های نیکل- هیدرید فلزی به بازارهای جهانی عرضه شده‌اند [۱].

#### ۱,۱,۲ باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی



در سال ۱۹۸۹ میلادی اولین باتری‌های Ni-MH برای کاربردهای کوچک (که تغییر یافته‌ی باتری‌های نیکل هیدروژنی سال ۱۹۷۰ م. بودند) وارد بازار شدند. در واقع الکتروود مثبت این باتری‌ها توسط دکتر ماساهیکا اوشیتانی<sup>۲</sup> که اولین مونتاژ کننده الکتروودهای انرژی بالا از کمپانی جی‌اس‌یواسا<sup>۳</sup> بود، توسعه یافت. بعد از آن آزمایشگاههای فیلیپس<sup>۴</sup> و سی‌ان‌آراس فرانسوی با کنار هم قرار دادن الکتروودهای انرژی بالا با آلیاژهای هیبریدی انرژی بالا به عنوان الکتروود منفی، باتری‌های Ni-MH سازگار با محیط زیست را ابداع کردند.

این سلول‌ها از جهات بسیاری (نظیر<sup>۵</sup> OCV و خواص عملکردی) مشابهت زیادی با سلول نیکل-کادمیوم آب بندی شده دارند، اما در این سلول بجای کادمیوم از هیدروژن جذب شده در آلیاژ فلزی به عنوان ماده‌ی فعال منفی استفاده می‌شود. حذف کادمیوم علاوه بر افزایش دانسیته انرژی، موجب ایجاد منبع توان سازگارتری با محیط زیست می‌شود که با مشکلات کمتری از نظر دفع زباله مواجه است. اما این سلول‌ها دارای نرخ شارژ کمتر و بقای شارژ ضعیفتر بوده و تحمل آن در برابر شارژ اضافی، از سلول نیکل-کادمیوم کمتر است [۱].

پسماند باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی و مشخصه‌های عملیاتی آن شبیه باتری‌های نیکل-کادمیوم بوده و در طراحی نیز تفاوت چشمگیری بین آنها مشاهده نمی‌شود [۲]. در جدول ۱،۲ مقایسه‌ای بین باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی و دیگر باتری‌ها صورت گرفته است [۳].

جدول ۱،۲- مقایسه‌ی باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی با دیگر باتری‌ها [۳]

اندازه باتری AA	باتری لیتیومی	باتری نیکل-هیدرید فلزی	باتری خشک نیکلی	باتری خشک قلیایی
ولتاژ (V)	۳/۵	۱/۲	۱/۵	۱/۵
ظرفیت (mAh)	۸۰۰	۲۶۰۰ ۱۶۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰
نرخ دشارژ بالا (HRD)	خیلی خوب	خیلی خوب	خوب	ضعیف

<sup>۲</sup> Dr. Masahika Oshitani

<sup>۳</sup> GS Yuasa

<sup>۴</sup> Philips Laboratories

<sup>۵</sup> Open circulate voltage

شارژ تحت جریان زیاد	خیلی خوب	خوب	غیر ممکن	غیر ممکن
ابقای ظرفیت	خیلی خوب	ضعیف	خیلی خوب	خیلی خوب
طول عمر (تعداد سیکل)	۳۰۰	۵۰۰	۱	۱

• کاربرد باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی

در سال ۱۹۹۰ م، سانویو<sup>۶</sup> و ماتسوشیتا<sup>۷</sup> برای اولین بار اقدام به تولید تجاری باتری‌های کوچک آب بندی شده-ی نیکل-هیدرید فلزی در سطح کلان نمودند. اکنون این دو شرکت به همراه دوراسل<sup>۸</sup>، توشیبا<sup>۹</sup> و وارتا<sup>۱۰</sup> به کنسرسیومی که به اتحادیه<sup>۱۱</sup> ۳C معروف است، پیوسته‌اند. چندین پایگاه با تولید سالانه هر کدام ۲۰۰-۱۰۰ میلیون سلول ایجاد شده است. پیش‌بینی می‌شود که در سال‌های آتی باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی از نیکل-کادمیوم سبقت بگیرند، چرا که این باتری‌ها به طور وسیعی در محصولات الکترونیکی قابل حمل با کارآیی بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. علاوه بر تلفن‌های همراه و رایانه‌های قابل حمل این باتری‌ها در گستره‌ی وسیعی از محصولات بی سیم، تجهیزات ارتباطی و سایر کاربردها با عمر چرخه‌ی طولانی و نرخ شارژ بالا استفاده می‌شوند. این سیستم سلولی جهت نیروی محرکه وسایل نقلیه الکتریکی<sup>۱۲</sup> نیز به سرعت تحت توسعه می‌باشند. اهدافی که برای این باتری‌ها در نظر گرفته شده است عبارتند از: دانسیته انرژی ۸۰ wh/kg، دانسیته توان ۲۰۰ wh/kg و سیکل کاری بیش از ۱۰۰۰. تاکنون شرکت باتری سازی اونیک<sup>۱۳</sup> به دانسیته انرژی ۶۷ wh/kg به ازای ظرفیت ۲۵۰Ah دست یافته و پاناسونیک مقدار مشابهی را به ازای یک باتری ۱۳۰ ساعتی گزارش داده است [۱،۲].

• ساختمان سلول نیکل-هیدرید فلزی

<sup>۶</sup> Sanio

<sup>۷</sup> Matsushita

<sup>۸</sup> Dorasel

<sup>۹</sup> Toshiba

<sup>۱۰</sup> Varta

<sup>۶</sup> Camcorder, cellular telephones and computers

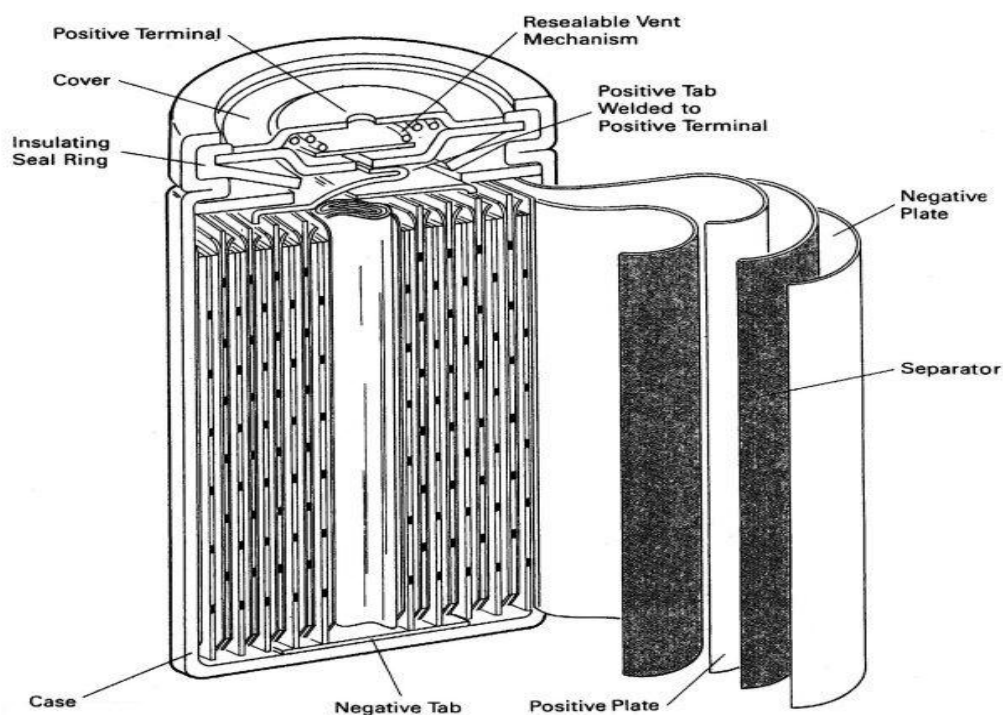
<sup>۱۱</sup> Electrical vehicles

<sup>۱۳</sup> ovonic

این سلول ها در سه طرح دکمه‌ای، استوانه‌ای و منشوری موجود می‌باشند. الکتروود منفی آن یک آلیاژ ذخیره کننده هیدروژن است که در قسمت های بعدی مورد بحث قرار می‌گیرد. جهت تسهیل در جذب هیدروژن و جلوگیری از گازدهی در نرخ‌های شارژ بالا، ممکن است سطح الکتروود را پرداخت کنند. طراحی الکتروود مثبت شبیه باتری‌های نیکل-کادمیوم است. الکتروودهای دارای ظرفیت بالا و عمر کاری طولانی مقرون به صرفه هستند. این الکتروودها معمولاً زینتر شده و در فرم خمیری موجود می‌باشند. ولتاژ سلول همواره در محدوده ی مثبت است، بدین معنی که الکتروود منفی ظرفیت بیشتری نسبت به الکتروود مثبت دارد. جهت بهبود وضعیت این سیستم از نظر شارژ خود به خود، از جداکننده‌هایی مانند پلی‌پروپیلن آب دوست استفاده می‌شود. این مواد علاوه بر جدایی الکتریکی بین الکتروودها اجازه‌ی عبور یون‌ها را از بین خود می‌دهند. در سلول‌های نیکل-هیدرید فلزی، منافذ ایمنی که مجدداً قابل

آب بندی هستند، به کار گرفته می‌شوند. در شکل ۱،۲ ساختمان یک باتری نیکل-هیدرید فلزی قابل مشاهده

است [۱، ۲].



شکل ۱،۲- باتری نیکل-هیدرید فلزی. ۱، کلاهک مثبت متصل به الکتروود اکسید نیکل. ۲، قوطی متصل به

الکتروود هیدرید فلزی که نقش ترمینال منفی را ایفا می‌کند. ۳، جداکننده. ۴، کاتد. ۵، آند. [۱]

دانسیتة انرژی این باتری‌ها به میزان ۲۵٪ از دانسیته انرژی یک باتری نیکل-کادمیوم معادل بیشتر است. نقطه ضعف اصلی باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی دشارژ خود به خود ناشی از انحلال اکسیژن در الکترولیت و واکنش با الکتروود مثبت است که مقدار آن ۴-۵٪ در روز گزارش شده است. همچنین ممکن است این باتری‌ها دچار افت ولتاژ یا اثر حافظه‌ای شوند که در آن ماده فعال مصرف نشده در چرخه‌های شارژ/دشارژ، تغییر حالت می‌دهد و در نتیجه تا زمانی که یک چرخه شارژ-دشارژ کامل انجام نگردد، ماده‌ی فوق امکان شرکت در دشارژ را نمی‌یابد.

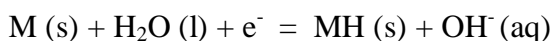
#### • الکتروود منفی باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی

همانطور که قبلاً اشاره شد، ایده‌ی اولیه استفاده از مواد جاذب هیدروژن به عنوان الکتروود منفی باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی در دهه ۱۹۷۰ میلادی به وجود آمد. با این حال به دلیل تغییرات استوکیومتری این آلیاژها، مشکلاتی مانند خوردگی در الکترولیت، سیکل کاری کوتاه و ابقای شارژ ضعیف ایجاد می‌شد، به همین دلیل مقبولیت چندانی در صنعت پیدا نکردند. تا این که در سال ۱۹۸۴ م. نتایج غیرمنتظره‌ای توسط محققین به دست آمد. جایگزینی کبالت و سیلیسیم به جای نیکل در آلیاژ  $\text{LaNi}_5$  عمر سیکل کاری این الکتروودها را افزایش داد. پس از آن آلیاژهای  $\text{La-Ni-Co-Si (or Al)}$ ،  $\text{Mm-Ni-Co-Si (or Al)}$  (میش متال<sup>۱۴</sup> غنی از سزیم)،  $\text{MI-Ni-Co-Si (or Al)}$  (میش متال غنی از لانتانیم) و آلیاژهای  $\text{AB}_5$  به طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار گرفتند و پیشرفت‌هایی در بهبود خواص این آلیاژها مشاهده شد [۴].

از سال ۱۹۹۰ در آمریکا، باتری‌هایی با این آلیاژها وارد بازار شدند و هم اکنون نیز با سرعت زیادی در حال رشد هستند [۲،۳].

#### • واکنش‌های الکتروشیمی

در عملیات شارژ باتری، در الکتروود منفی آب به اتم هیدروژن و یون‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شود که اتم‌های هیدروژن به وسیله‌ی آلیاژ جذب می‌شوند:



<sup>۱۴</sup> misch metal آلیاژی از سزیم (۵۰٪)، لانتانیم (۲۵٪)، نئودیمیم (۱۸٪)، پراستیودیومیوم (۵٪) و دیگر فلزات خاکی نادر است که برای بهبود میزان چکش‌خواری چدن، سخت‌سازی آلیاژهای مسی، استحکام بخشیدن به آلیاژهای آلومینیومی، کاهش خزش آلیاژهای منیزیومی و کاهش اکسیداسیون آلیاژهای نیکلی استفاده می‌شود.