

# اثر افزودن Nb بر تشکیل ترکیب بین فلزی Mg<sub>2</sub>Ni نانوکریستال و بررسی خواص الکتروشیمی

مریم مهری<sup>۱</sup>، سید فرشید کاشانی بزرگ<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دکتری متالورژی، دانشگاه تهران

۲- استادیار، دانشگاه تهران

Mmohri2000@yahoo.com

## چکیده

فرآیندهای آلیاژسازی مکانیکی و آسیاکاری به طور موفقیت آمیزی برای سنتز مواد مختلفی از جمله ترکیبات بین فلزی تعادلی مانند Mg<sub>2</sub>Ni (دارای خواص بی نظیر جذب هیدروژن)، مورد استفاده قرار گرفته است. در تحقیق حاضر به بررسی اثر افزودن نیویوم بر روی خواص الکتروشیمیایی ترکیب بین فلزی بر پایه Mg<sub>2</sub>Ni پرداخته شده است. در این راستا از پودرهای عناصر Mg، Ni و Nb در یک محفظه فولادی تحت اتمسفر گاز آرگون به همراه گلوله های فولادی به قطر ۲۰ میلیمتر استفاده شد. نسبت های وزنی گلوله به پودر ۲۰/۱ در مدت زمان های مختلفی آسیا گردیدند. بررسی ساختمان بلوری مخلوط پودری آسیا شده بیانگر این است که شروع تشکیل ساختمان بلوری ترکیب بین فلزی Mg<sub>2</sub>Ni طی عملیات آسیاکاری در نمونه (Mg<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ni) از زمان ۵ ساعت و در نمونه (Mg<sub>2</sub>Ni) از زمان ۱۵ ساعت می باشد. مشاهدات با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری حاکی از آن است که ذرات Mg<sub>2</sub>Ni حاصل از فرایند آلیاژسازی مکانیکی چند بلوری بوده و متوسط اندازه نانوکریستال های حاصل با افزایش زمان آسیاکاری کاهش یافته است. 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 تایی نیویوم دار است. همچنین این الکترودها میزان عمر تخلیه شارژ اولیه به مراتب بیشتری را نسبت به الکترودهای تهیه شده از محصولات دو تایی نشان داده است. از این رو جایگزین کردن نیویوم به جای منیزیم هم باعث تسریع سینتیک تشکیل ترکیب بین فلزی Mg<sub>2</sub>Ni و هم بهبود خواص الکتروشیمیایی می شود.

## واژه های کلیدی:

آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب بین فلزی Mg<sub>2</sub>Ni، خواص الکتروشیمی، نیویوم، ذخیره کننده هیدروژن.

## ۱- مقدمه

قابلیت بیشتر و زمان تخلیه (دشارژ) طولانی تر می باشند. جنس الکترودها آند این باتری ها دارای قابلیت ذخیره سازی زیاد هیدروژن است. از جمله این مواد برخی ترکیبات بین فلزی می باشند [۴-۱].

باتری های نیکل-هیدریدهای فلزی جایگزین مناسبی برای باتری های نیکل-کادمیم می باشند. هر دو دسته این باتری ها قابل شارژ بوده، و لیکن باتری های نیکل-هیدریدهای فلزی دارای مزیت های نسبی چون سازگاری با محیط زیست،

می‌شوند قابلیت ایجاد ذرات ریز آمورف و نانوکریستال نیز ممکن می‌باشد. به علت کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش سطح در معرض واکنش در نانوکریستال‌های  $Mg_2Ni$ ، سینتیک جذب هیدروژن بهبود یافته و ظرفیت دشارژ بالاتر رفته و زمان فعال‌سازی کاهش می‌یابد [۷ و ۶]. با بکارگیری متغیرهای مناسب آسیا (نوع آسیا، زمان آسیا، نسبت وزنی گلوله به پودر، محیط آسیا، سرعت چرخش، تعداد و اندازه گلوله‌ها و دما) امکان تهیه پودر نانوبلور  $Mg_2Ni$  میسر می‌گردد.

Schulz و همکارانش [۸] نشان داده‌اند 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، نانوکریستال  $Mg_2Ni$  ایجاد می‌شود. تحقیقات گسترده‌ای بر روی آلیاژهای پایه منیزیم به وسیله آلیاژسازی مکانیکی صورت پذیرفته است. عناصر آلیاژی مختلف همچون آلومینیم [۱۰ و ۸]، وانادیم [۶]، زیرکونیم [۶]، نقره [۱۱]، مس [۱۲]، 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 مقاوم‌تر نسبت به تشکیل هیدروکسید منیزیم تهیه نمود [۱۵ - ۱۴].

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

جهت تحقق فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، آسیای سیاره‌ای پراثری به کار گرفته شد و متغیرهای آن تنظیم گشته تا در شرایط بهینه و تهیه پودرهای آلیاژ شده مذکور میسر گردد.

هیدروژن به صورت محلول جامد در داخل ترکیب ذخیره می‌گردد [۲ و ۱]. از آنجا که این باطری‌ها 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 باطری‌های 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 باطری‌هایی 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 باطری‌های NiMH از نوع آلکالاین بوده و لذا دارای الکتروولت بازی KOH هستند، منیزیم با الکتروولت ترکیبات هیدروکسیدی تشکیل داده که جلو نفوذ هیدروژن را گرفته و لذا تعداد دوره‌های شارژ پذیری را بسیار محدود می‌نماید.

یکی از مواد منیزیم‌دار با قابلیت میزان ذخیره هیدروژن زیاد، ترکیب بین فلزی  $Mg_2Ni$  است که ظرفیت جذب هیدروژن را به میزان ۳/۶ درصد وزنی خود دارد [۴ و ۳]. میزان ذخیره هیدروژن به صورت اتمی در این ترکیب از میزان هیدروژن مایع هم حجم این ترکیب بیشتر می‌باشد. اما همچنان با مسئله تشکیل هیدروکسید منیزیم حین قرارگیری در الکتروولت و شارژ و دشارژ روبرو می‌باشد. تهیه این ترکیب بین فلزی به روش ریخته‌گری به جهت تفاوت نقاط ذوب و فشار بخار عناصر تشکیل دهنده با مشکلات زیادی روبرو می‌باشد که باعث عدم همگنی آن شده و لذا ظرفیت پذیرش هیدروژن در آن کاهش می‌یابد.

آلیاژسازی مکانیکی روش مناسبی برای تهیه ترکیبات بین فلزی می‌باشد [۵]. بر طبق این روش نفوذ عناصر در حالت جامد انجام شده و امکان تشکیل ترکیب بین فلزی میسر می‌شود، همچنین نظر به اینکه ذرات پودر مورد شکست مکرر و جوش سرد واقع

بلوری نمونه‌های منتخب استفاده گردید. برای بررسی خواص الکتروشیمی پودرهای حاصله، از یک سل الکتروشیمی با ۳ الکتروود استفاده شد. در این سل الکتروود کاتد یک صفحه نیکلی پوشش داده شده با NiOOH و الکتروود آند از محصولات آلیاژسازی مکانیکی تهیه گردید.

الکتروود سوم مرجع و یک سیم پلاتینی می‌باشد. الکتروودها در داخل محلول KOH ۶ مولار به عنوان الکتروولیت سل قرار گرفتند. عملیات شارژ با یک مولد جریان مستقیم تثبیت شده تحت جریان mA/g ۵۰۰ بمدت ۵ ساعت و دشارژ در mA/g ۱۰۰ تا ولتاژ ۰/۴- ولت نسبت به الکتروود مرجع انجام شده‌است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ریز ساختار

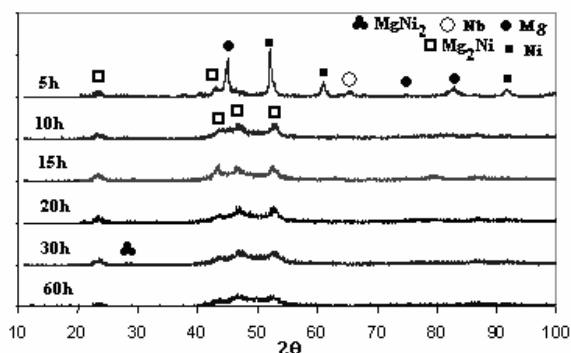
الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های Mg<sub>2</sub>Ni و Mg<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ni در زمان‌های مختلف آسیاکاری به ترتیب در شکل‌های (۱)، (۲) و (۳) نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری پهنای پیک‌ها عریض تر گشته و از شدت پیک‌ها کاسته شده‌است. می‌توان گفت نقص‌های موجود آمده در شبکه مانند نابجایی‌ها و نقص در چیده شدن باعث پهن شدن پهن شدگی پیک‌ها شده‌است. از طرفی اتم‌های جانشین نیز باعث پهن شدن ناشی از کرنش شبکه می‌شوند. همچنانکه ملاحظه می‌شود انعکاس‌های پراش یافته از مخلوط پودرهای نیکل، منیزیم و نیوبیم قبل از آسیاکاری دارای شدت پراش قابل ملاحظه‌ای می‌باشند در حالیکه بعد از آسیا شدن مخلوط پودری، انعکاس‌های مربوط به پودرهای اولیه کاهش یافته و قله‌های ذریبط پهن تر گشته، همچنین پیک مربوط به نیوبیم بعد از آسیا شدن حذف گردیده‌است که حاکی از حل شدن این عنصر در شبکه می‌باشد. قله‌های جدیدی نیز در الگوی پراش ظاهر شده‌اند. پهن شدن قله‌های مربوط به نیکل و منیزیم بیانگر ریز شدن دانه‌های آنها می‌باشد [۱۶] مشاهده می‌گردد شروع تشکیل ترکیب بین فلزی Mg<sub>2</sub>Ni از زمان ۵ ساعت در نمونه سه‌تایی با استوکیومتری Mg<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ni و از

در این راستا اثر متغیرهای آسیای سیاره‌ای بر روی ترکیب شیمیایی، ساختمان بلوری و مورفولوژی محصولات آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفته، همچنین تاثیر زمان آسیاکاری و افزودنی نیوبیم بر خواص الکتروشیمی مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### ۲- روش تحقیق

پودر نیکل با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرون و پودر نیوبیم با خلوص ۹۹/۸۵ درصد و اندازه ذرات کمتر از ۷۴ میکرون و براده منیزیم با خلوص ۹۹/۸۰ درصد به عنوان مواد اولیه انتخاب شدند، مخلوط‌های همگنی با دو نسبت استوکیومتری دوتایی Mg<sub>2</sub>Ni و سه‌تایی Mg<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ni از آنها تهیه شد. این مخلوط‌ها در داخل محفظه فولادی آسیای سیاره‌ای مدل FP2 شرکت فراپژوهش اصفهان قرار گرفتند. بعلافت فعالیت شیمیایی زیاد منیزیم، کلیه آزمایش‌ها در محیط گاز آرگون انجام شد، این امر بواسطه دو شیر ورودی و خروجی روی درپوش محفظه آسیا میسر گشت.

سرعت چرخش محفظه آسیا در تمام آزمایش‌ها ثابت و برابر ۶۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد. عملیات آلیاژسازی مکانیکی در دمای محیط انجام گردید، ولیکن حین آزمایش‌ها افزایشی به میزان حدود ۲۰ درجه سانتیگراد در محفظه آسیا مشاهده شد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰/۱ در مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ ساعت کار آسیا بکار گرفته شد. ساختمان بلوری مخلوط‌های پودری آسیا شده توسط پراش سنخ پرتو ایکس مدل Philips Xpert Pro تحت پرتو Cu-ka و با گام ۰/۰۱۵ درجه در محدوده ۱۰۰°-۱۰° مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مورفولوژی مخلوط‌های پودری آسیا شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Com Scan MV2300 تحت ولتاژ شتابدهنده 20kV و ترکیب شیمیایی ذرات متشکله توسط سنجش شدت انرژی طیف پرتو ایکس (EDS) مرتبط با آن مورد مطالعه واقع شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips CM200 تحت ولتاژ شتابدهنده ۲۰۰ KV جهت بررسی مورفولوژی و ساختار



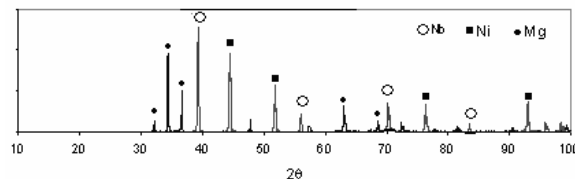
شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری سه تایی  $(Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni)$  در زمان‌های مختلف آسیاکاری.

جدول (۱): تغییرات اندازه متوسط بلور و ذرات پودری و کرنش.

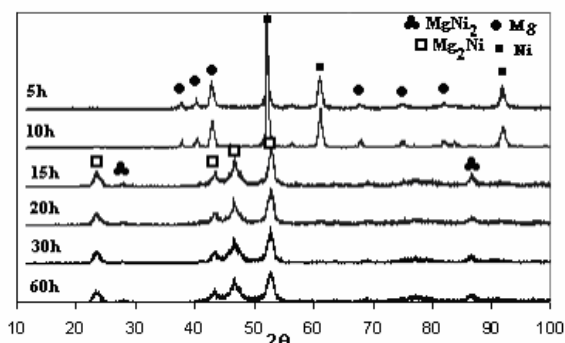
ترکیب سه تایی نیوبیم دار ( $Mg_{1.75}Nb_{0.25}Ni$ )		نمونه بدون نیوبیم ( $Mg_2Ni$ )		زمان آسیا کاری (ساعت)
کرنش شبکه‌ای (%)	اندازه متوسط کریستالیت‌ها (نانومتر)	کرنش شبکه‌ای (%)	اندازه متوسط کریستالیت‌ها (نانومتر)	
۰/۱۲۰	۹۷/۶	۰/۳۳۴	۳۷/۵	۵
۰/۲۲۸	۴۴	۰/۳۴	۳۹/۵	۱۰
۰/۳۷۰	۳۱/۱	۰/۸۰۸	۱۳/۲	۱۵
۰/۵۳۱	۲۰/۳	۰/۸۸۵	۱۰/۲	۲۰
۰/۶۳۹	۱۲/۴	۰/۹۰۴	۱۰/۹	۳۰
۰/۶۸۲	۱۰	۰/۹۲۴	۹/۷	۶۰

دانه و کرنش شبکه،  $\beta_{obs}$  پهن شدگی مشاهده شده از الگوی پراش پرتو ایکس و  $\beta_{inst}$  پهن شدگی ناشی از دستگاه دیفرکتومتر می‌باشد. با رسم منحنی  $\theta \cos \beta$  بر حسب  $\sin \theta$  مقادیر کرنش شبکه و اندازه میانگین دانه‌ها محاسبه و در جدول (۱) ارائه شده‌است.

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای آسیاشده بعد از ۵ و ۲۰ ساعت کار آسیا را نشان می‌دهد. مقایسه ذرات اولیه پودرهای نیکل و منیزیم و ذرات مخلوط پودری آسیا شده مشخص می‌سازد که متوسط اندازه ذرات مخلوط پودری آسیا شده، کوچکتر می‌باشند. تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری و الگوی پراش الکترونی وابسته



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری Mg, Ni و Nb قبل از آسیاکردن.



شکل (۲): الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب دوتایی فاقد نیوبیم بعد از زمان‌های مختلف آسیاکاری.

زمان ۱۵ ساعت در نمونه دوتایی با استوکیومتری  $Mg_2Ni$  می‌باشد. انطباق مناسبی انعکاس الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده را با الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به ترکیب بین‌فلزی  $Mg_2Ni$  در بانک اطلاعاتی پراش JCPDS File (75-1250) داد جهت محاسبه اندازه متوسط دانه‌ها از رابطه ویلیامسون - هال (رابطه ۱) استفاده شد [۱۷].

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} + \eta \tan \theta \quad (1)$$

در رابطه (۱)  $\beta$  پهنای بلندترین قله در نیمه ارتفاع آن بر حسب رادیان،  $\lambda$  طول موج پرتوی ایکس بر حسب آنگستروم،  $t$  متوسط قطر دانه‌ها بر حسب آنگستروم و  $\theta$  زاویه براگ (Bragg) مربوط به قله با بیشترین شدت پراش و  $\eta$  کرنش شبکه‌ای می‌باشد. در ضمن با بکارگیری یک پودر فلزی با دانه‌بندی مشخص و با استفاده از روش وارن براساس تابع گوسی رابطه (۲)، اثر دستگاه XRD بر پهن شدن قله‌ها تعیین گردید:

$$\beta_{real}^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2 \quad (2)$$

که در معادله بالا  $\beta_{real}$  پهن شدگی واقعی ناشی از کاهش اندازه

ساعت کار آسیا در این حالت شامل تبدیل پودرهای عناصر اولیه به کریستالیت‌های Mg<sub>2</sub>Ni و مقدار محدودی فاز آمورف می‌باشد. در حالیکه میزان فاز آمورف در الکترودهای تهیه شده از محصولات سی و شصت ساعت کار آسیا دارای میزان فاز آمورف به ترتیب بیشتری است. این روند در خصوص الکترودها با ترکیب سه‌تایی نیویوم‌دار نیز مشاهده می‌شود. به این ترتیب که محصول بیست ساعت کار آسیا در الکترودهای با ترکیب سه‌تایی نیویوم‌دار دارای بیشترین زمان تخلیه هستند.

قبلاً مشخص گردید که محصولات بعد از سی ساعت کار آسیا در خصوص ترکیبات نیویوم‌دار مشتمل بر فاز آمورف غالب هستند. لیکن محصولات بعد از بیست ساعت آسیاکاری شامل کریستالیت‌های بر مبنای Mg<sub>2</sub>Ni و مقادیر محدودی فاز آمورف است. همچنین منحنی‌ها نشان می‌دهد که میزان ظرفیت دشارژ الکترودهای سه‌تایی نیویوم‌دار از الکترودهای دوتایی بیشتر می‌باشد.

مقایسه شکل (۶) با اشکال (۷) و (۸) دال بر اثر مثبت افزودنی نیویوم بر عمر تخلیه ولتاژ و نیز افزایش ظرفیت شارژ دارد. عیوب ایجاد شده در اثر ضربات حین آسیاکاری ممکن است بعنوان مکان‌هایی جهت جوانه زنی تشکیل هیدرات عمل نمایند [۱۸]. همچنین با ریز شدن دانه‌ها مرز دانه‌ها افزایش یافته و باعث افزایش نفوذ هیدروژن و بهبود سینتیک جذب و دفع می‌شوند. اما از طرفی با افزایش زمان آسیاکاری، اعوجاج شدید در شبکه و آمورف شدن ساختار روی می‌دهد. به نظر می‌رسد در این حالت محل‌های بین نشینی مانند شبکه Mg<sub>2</sub>Ni نبوده و لذا اتم‌های هیدروژن مکان جایگزینی کافی در اختیار نداشته‌باشند. در نتیجه ظرفیت جذب هیدروژن کاهش یافته است. همچنین جوش سرد بین ذرات در زمان‌های بالای کار آسیا که موجب آگلومره شدن و درشت شدن ذرات گردیده است، منجر به کاهش ظرفیت دشارژ می‌شود. مقادیر کم نیکل باقیمانده نیز می‌توانند به‌عنوان عوامل کاتالیتیکی برای جذب هیدروژن در سطح عمل کنند [۱۹] ظرفیت دشارژ برابر با جریان

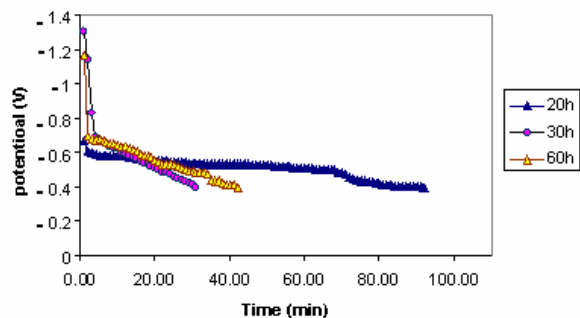
از نمونه سه‌تایی نیویوم‌دار جایگزین شده به جای منیزیم بعد از ۲۰ ساعت کار آسیا در شکل (۵) نشان داده شده‌است. ذرات شامل نانوکریستال‌ها و فازهای آمورف در اطراف نانوکریستال‌ها هستند هاله‌های نورانی مشاهده شده بیانگر تک فاز آمورف می‌باشد که توسط آلیاژسازی مکانیکی تولید شده‌اند.

مشاهده می‌شود که ذرات اجتماعی از جلوه‌های بعضاً پهن شده می‌باشند. الگوی پراش الکترونی نواحی مختلف حاکی از گستردگی حضور فاز آمورف می‌باشد که در الگوی پراش الکترونی بصورت یک نوار پهن مشخص می‌شود. همچنین برخی مناطق دارای الگوی پراش الکترونی حلقه‌ای می‌باشند که با توجه به بزرگنمایی بکار رفته حاکی از کریستالیت‌های نانومتری بر پایه ساختمان Mg<sub>2</sub>Ni است.

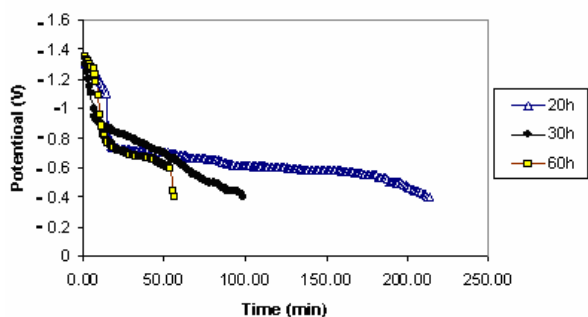
با افزایش زمان کار آسیا فاز آمورف گسترده‌تر و مناطق نانوبلوری کاهش می‌یابند. تطبیق مناسبی بین متوسط اندازه ذرات پودر آسیا شده برگرفته از تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودرهای آسیا شده و مقادیر اندازه متوسط دانه‌های محاسبه شده از رابطه ویلیامسون - هال مشاهده نمی‌شود، لذا بنظر میرسد که ذرات پودر حاصل از آلیاژسازی مکانیکی تک بلور نبوده بلکه چند بلوری می‌باشند. در ضمن کرنش شبکه‌ای ایجاد شده در محصولات آسیا با افزایش زمان افزایش می‌یابد.

### ۳-۲- بررسی خواص الکتروشیمی

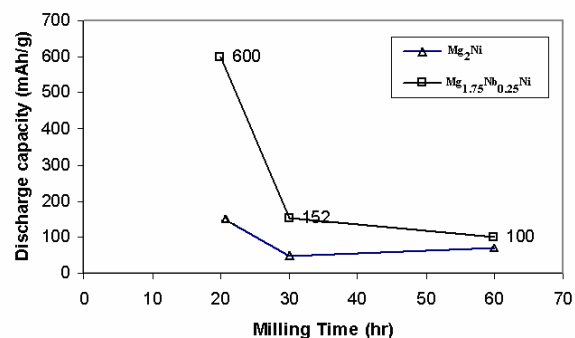
نمودار افت ولتاژ در سیکل اولیه برای الکترودهای تهیه شده از محصولات فرآیند آلیاژسازی مکانیکی شامل ترکیبات دوتایی فاقد نیویوم و نیز سه‌تایی نیویوم‌دار جایگزین شده بجای منیزیم به ترتیب در شکل‌های (۶) و (۷) نشان داده شده‌است. در شکل (۸) ظرفیت دشارژ الکترودها بر حسب mAh/g محاسبه گردیده و بصورت تابعی از زمان آسیاکاری ترسیم شده‌است. افت ولتاژ در زمان‌های اولیه در خصوص الکترودها فاقد نیویوم بسرعت واقع می‌شود (شکل (۶)). همچنین عمر تخلیه ولتاژ الکترودها تهیه شده از محصول بیست ساعت کار آسیا تا زمان‌های بیشتری ادامه می‌یابد. لازم به یادآوری است که محصولات بیست



شکل (۶): نمودار افت ولتاژ دشارژ در سیکل اولیه برای الکتروود دوتائی فاقد نیویوم (Mg<sub>2</sub>Ni).



شکل (۷): نمودار افت ولتاژ دشارژ در سیکل اولیه برای الکتروود نیویوم دار (Mg<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ni).

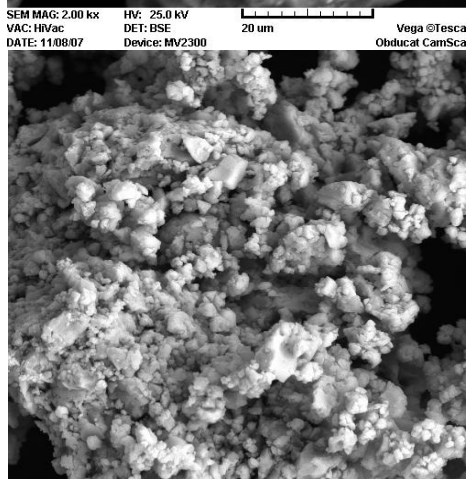
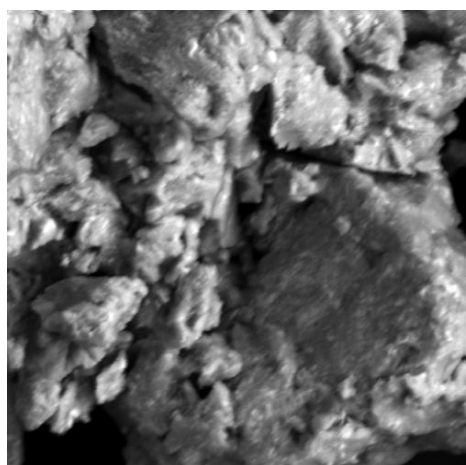


شکل (۸): نمودار ظرفیت دشارژ الکتروودهای تهیه شده از محصولات کار آسیا بعد از زمان های مختلف.

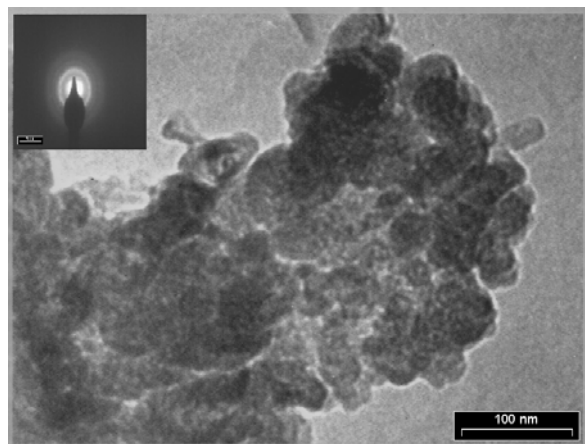
دشارژ در زمان مورد نیاز محاسبه می شود:

$$Q_{\text{discharge}} = I \cdot t \quad (3)$$

همانطور که در شکل (۸) مشاهده می شود بیشترین ظرفیت دشارژ مربوط به نمونه های آسیا شده به مدت ۲۰ ساعت در هر



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی پودرهای آسیا شده سه تایی نیویوم دار Mg<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ni بعد از ۵ و ۲۰ ساعت آسیا کاری.



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری محصول کار آسیا بعد از ۲۰ ساعت در خصوص ترکیب سه تایی نیویوم دار (Mg<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ni) به همراه الگوی پراش الکترونی آن.

## مراجع

- [1] Schlapbach, L., and Zuttel, A., "Hydrogen-storage materials for mobile applications", Nature, Vol. 414, pp. 353-358, 2001.
- [2] Topler, B., Bernauer, O. and Buchner, H., "The use of hydrides in motor vehicles", J. of the less-common Metals, Vol. 74, pp. 385-399, 1980.
- [3] Wiswall, R.H. and Reilly, J.J., "Storing hydrogen", US Patent Vol. 3, pp. 315-479, 1967.
- [4] Wenzl, H., "Properties and application of metal hydrides in energy conversion systems", International metals Reviews, Vol. 27, pp. 140-168, 1982.
- [5] Koch, C.C., "Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying- a review", Materials Science and Engineering, Vol. 244, pp. 39-48, 1998.
- [6] Spassov, T., Solsona, P. and Bliznakov, S., "Synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline Mg<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ni (M=Ti, Zr, V) obtained by mechanical alloying", J. of Alloys and Compounds, pp. 356-357, pp. 639-643, 2003.
- [7] Koch, C.C., "Nanostructured materials", William Andrew Publishing, pp. 73-113, 2002.
- [8] Zhang, Q.A., Lei, Y.Q., Yang, X.G., Ren, K. and Wang, Q.D., "Annealing treatment of AB<sub>2</sub>-type hydrogen storage alloys: I. crystal structures", J. of Alloys and Compounds, Vol. 292, pp 236-240, 1999.
- [9] Schulz, R., Liang, G. and Huot, J., "Hydrogen sorption in mechanically alloyed nanocrystalline and disordered materials", 22nd International Symposium on Materials Science, pp. 141-153, 2001.
- [10] Guanglie, L., Linshen, C., Lianbang, W. and Huantang, Y., "Study on the phase composition of Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni (M=Al, Ti) alloys", J. of Alloys and Compounds, 321, L1-L4, 2001.
- [11] Sato, T., Blomqvist, H. and Noreus, D., "Attempts to improve Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen storage by aluminium addition", J. of Alloys and Compounds, Vol. 355, pp. 234-239, 2003.
- [12] Qian, L., Qin, L., Lijun, J., Chou, K.C., Feng, Z., Qiang, Z. and Xiuying, W., "Properties of hydrogen storage alloy Mg<sub>2-x</sub>Ag<sub>x</sub>Ni (x=0.05, 0.1, 0.5) by hydriding combustion synthesis", J. of Alloys and Compounds, Vol. 359, pp. 128-132, 2003.
- [13] Ikeda, K., Orimo, S., Zuttel, A., Schlapbach, L. and Fujii, H., "Cobalt- and copper-substitution effects on thermal stabilities and hydriding properties of amorphous MgNi", J. of Alloys and Compounds, Vol. 280, pp. 279-283, 1998.
- [14] CUI, N. and LUO, J.L., "Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying", Acta mater, Vol. 47, pp. 3737-3743, 1999.
- [15] Urretavizcaya, G. and Meyer, G.O., "Metastable hexagonal Mg<sub>2</sub>Sn obtained by mechanical alloying", J. of Alloys and Compounds, Vol. 332, pp. 211-215, 2002.
- [16] Chen, J., Dou, S.X. and Liu, H.K., "Crystalline Mg<sub>2</sub>Ni obtained by mechanical alloying", J. of Alloys and Compounds, Vol. 244, pp. 184-189, 1996.

دو ترکیب می‌باشد. همانطور که در بالا اشاره شد محصولات کار آسیا بعد از بیست ساعت توازن خوبی را بین ریز شدن دانه‌ها (افزایش نفوذ هیدروژن و ظرفیت جذب) و میزان کرنش، اعوجاج شبکه و جوش سرد (کاهش ظرفیت جذب) نشان می‌دهد. در واقع این توازن، افزایش ظرفیت دشارژ را باعث شده‌است. همچنین مشخص گردید که الکتروود تهیه شده از محصولات با ترکیب سه‌تایی نیویوم‌دار بالاترین ظرفیت را نشان داده‌است. بدین ترتیب این افزایش احتمالاً ناشی از حضور بیشتر فاز Mg<sub>2</sub>Ni و نیز میزان نیکل آزاد که به‌عنوان کاتالیست عمل می‌کند، می‌باشد.

در مقایسه با الکتروود با ترکیب دوتایی فاقد نیویوم که ماکزیمم ظرفیت آن در حدود ۱۷۰ mAh/g است، می‌توان اظهار کرد که افزودن نیویوم به‌جای منیزیم باعث افزایش ظرفیت دشارژ می‌گردد که علت آن نیز می‌تواند جذب هیدروژن توسط نیویوم باشد.

## ۴- نتیجه گیری

۱- بعد از عملیات آسیاکاری، انعکاس‌های پراشیده پودرهای Mg و Ni کاهش یافته و پهنای آنها افزایش می‌یابد. بنظر می‌رسد که کرنش‌های ایجاد شده در اثر ضربات مکرر گلوله‌ها به ذرات پودری و نیز کاهش اندازه ذرات، باعث پهن شدن انعکاس‌ها باشد. انعکاس مربوط به Nb بعد از آسیا شدن حذف گردیده‌است که حاکی از حل شدن این عنصر در شبکه می‌باشد.

۲- شروع تشکیل فاز Mg<sub>2</sub>Ni در نمونه سه‌تایی نیویوم‌دار از زمان ۵ ساعت و در نمونه فاقد نیویوم از زمان ۱۵ ساعت می‌باشد. از این‌رو جایگزین کردن نیویوم به‌جای منیزیم باعث تسریع سینتیک تشکیل ترکیب Mg<sub>2</sub>Ni و کاهش بیشتر سائز بلورها می‌شود.

۳- جایگزین کردن نیکل به‌جای منیزیم و آلیاژسازی بمدت بیست ساعت بعلاوه توازن خوب بین ریز شدن دانه و اعوجاج در شبکه و جوش سرد، بالاترین ظرفیت دشارژ را دارا می‌باشد.

- [19] Li, Q., Chou, K.C. and Xu, K.D., "The structural and kinetic characteristics of  $Mg_{1.9}Al_{0.1}Ni$  alloy synthesized by mechanical alloying", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 1386-1390, 2006.
- [17] Williamson, G.K. and Hall, W.H., "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, pp. 22-28, 1953.
- [18] Guo, J., Yang, K. and Xu, L., "Hydrogen storage properties of  $Mg_{76}Ti_{12}Fe_{12-x}Ni_x$  ( $x=0, 4, 8, 12$ ) alloys by mechanical alloying", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 32, no. 13, pp. 2412–2416, 2007.