بررسی ریزساختار و کیفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ حاوی میش‌متالِ غنی از سریم، به منظور استفاده در باتری‌های نیکل- هیدرید فلزی

محمد دریانی تبریزی[۱]، محمود کاظم‌زاد آسیابی[۱]*، مصطفی ساداتی[۲]، تورج عبادزاده[۱]، علی کفلو[۳]

[۱]پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.
[۲]دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
[۳]سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۳/۱۶، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده**: ۱۳۹۵/۷/۲۵، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۹۶/۷/۱

چکیده امروزه باتری‌های لیتیومی و نیکل- هیدرید فلزی به دلیل ظرفیت ذخیره‌سازی بالاترِ انرژی و عدم به‌کارگیری فلزات سنگین و آلاینده محیط‌زیست، بسیار مورد توجه‌اند. در باتری‌های نیکل- هیدرید فلزی، آلیاژ جاذب هیدروژن در الکترودِ منفی با هیدرولیز آب به هیدرید فلز تبدیل می‌گردد. در پژوهشِ حاضر آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ حاوی میش‌متالِ غنی از سریم، با استفاده از روش قوس الکتریکی تحت خلاء سنتز شد. در ادامه، آلیاژ حاصل جهت همگن‌سازی به مدت هفت ساعت در کوره تیوبی و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. خردایش آلیاژ به دلیل ماهیت ترد آن در یک هاون عقیق انجام شد و آلیاژ خرد شده با اندازه ذراتِ کمتر از ۵۰ میکرون تحت آزمون‌های اشعه ایکس(بررسی ریزساختارساختار)، سیورت (بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن) و الکتروشیمی (بررسی میزان انرژی ذخیره شده به صورت برگشت‌پذیر) قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد آلیاژ حاصل به‌طور عمده ساختار کریستالوگرافی هگزاگونال با فرمول شیمیایی AB_5 دارد. بررسی‌های انجام شده به وسیله دستگاه سیورت نشان می‌دهد، در دمای محیط یک درصد وزنی و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد ۰٫۶ درصد وزنی هیدروژن توسط آلیاژ، قابل ذخیره‌سازی است. هم‌چنین بررسی‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه ایویوم (Evium) نیز نشان می‌دهد این آلیاژ به صورت برگشت‌پذیر قابلیت ذخیره‌سازی انرژی به میزان ۱۵۰ mAh/g را دارد.

کلمات کلیدی: باتری نیکل- هیدرید فلزی، آلیاژ جاذب هیدروژن، میش‌متال، ذخیره‌سازی انرژی، قوس الکتریکی تحت خلاء.

Synthesis and Characterization of Cerium rich $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ for Ni-MH battery applications

Mohammad Daryani Tabrizi*[1], Mahmoud Kazemzad Asiabi[1], Mustafa Sadati[2], Touraj Ebadzadeh[1], Ali Kaflu[3]

[1]Materials and Energy Research Center, Department of Ceramic, Karaj, Iran.
[2]Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
[3]Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract Li-Ion and Ni-MH batteries are the best candidate for Electric Vehicles. Despite higher energy densities of Li-Ion batteries, because of economical reason Ni-MH Batteries are still attractive for scientist. In this investigation Cerium rich $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ has been produced via Vacuum Arc Remelting Process. Phase characterization has shown that the predominant crystallographic phase is Hexagonal type with AB_5 chemical formulation. Volumetric Sievert test has shown that the alloy could store 1%wt percent hydrogen at room temperature. Electrochemical analysis with Evium-Stat has shown that the energy density which the alloy can reversibly deliver is about 150 mAh/g.

Keywords: Nickel-Metal Hydride Battery, Hydrogen Storage Alloys, Mischmetal, Vacuum Arc Remelting.

***عهده دار مکاتبات**

نشانی: کرج، مشکین دشت، بلوار امام خمینی، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، **تلفن**: ۰۹۱۲۷۶۱۲۳۱۰ ، دورنگار: ۰۲۶۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام نگار: m-kazemzad@merc.ac.ir

۱– مقدمه

با کاهش روزافزون ذخایر سوخت‌های فسیلی و افزایش قیمت فرآورده‌های نفتی، گسترش خودروهای الکتریکی و هیبریدی کانون توجه خودروسازان قرار گرفته است. جهت نیل به این هدف توسعه باتری‌های قابل شارژ با ظرفیتِ ذخیره سازی انرژیِ بالا و قیمت مناسب اجتناب‌ناپذیر است [۱–۲]. امروزه باتری‌های لیتیومی و نیکل– هیدریدِ فلزی به دلیل ظرفیتِ ذخیره‌سازیِ بالاترِ انرژی و عدم به‌کارگیری فلزات سنگین و آلاینده محیط‌زیست، بسیار مورد توجه‌اند. این باتری ها به باتری‌های سبز شهرت یافته‌اند. با وجود این‌که باتری‌های لیتیومی ظرفیت بیشتری در ذخیره‌سازی انرژی دارند، استفاده از این باتری‌ها به دلیل قیمت بالا در خودروهای الکتریکی مقرون به صرفه نیست و باتری‌های دیگری هم‌چون باتری‌های نیکل– هیدرید فلزی به عنوان جایگزین مطرح می باشند [۳–۴]. اجزای یک باتری نیکل– هیدریدِ فلزی عبارتند از: الکترودِ مثبت حاوی ذراتِ پودری هیدروکسیدنیکل، الکترودِ منفی حاوی ذراتِ آلیاژ جاذب هیدروژن و الکترولیت قلیایی (محلول شش مولار KOH). در الکترودِ مثبتِ باتری‌های نیکل– هیدرید فلزی حین شارژ، $Ni(OH)_2$ به فاز NiOOH اکسید می‌شود و آلیاژ جاذب هیدروژن در الکترودِ منفی با هیدرولیز آب به هیدرید فلز تبدیل می گردد. گروه گسترده‌ای از آلیاژها توانایی واکنش برگشت‌پذیر با هیدروژن و تشکیل هیدرید فلز را دارند. یک آلیاژ جاذب هیدروژن به منظور استفاده در باتری‌های نیکل– هیدریدفلزی، باید پارامترهای ذیل را دارا باشد [۵–۶]:

- ظرفیت بالا در ذخیره‌سازی هیدروژن.
- مقاومت به خوردگی در محیط‌های قلیایی.
- توانایی جذب و دفع هیدروژن در شرایط محیط.
- سینتیک جذب و دفع مناسب در شرایط محیط.
- تکرارپذیریِ چرخه‌های جذب و واجذب.
- عملکرد مناسب در بازه دمایی ۴۶°C– تا ۶۶°C+

با توجه به موارد یاد شده، تحقیقات گسترده‌ای جهت ساختِ آلیاژهای جاذب هیدروژن به منظور استفاده در باتری های نیکل– هیدرید فلزی صورت گرفته است؛ که از جمله آن ها می‌توان آلیاژهای با پایه فلزات نادرخاکی با ساختار AB_5، ترکیبات با پایه زیرکونیم و یا تیتانیم با ساختار AB_2، آلیاژهای پایه منیزیم با ساختار آمورف و نانوبلور و آلیاژهای پایه V-Ti با ساختار BCC را نام برد [۶–۷]. آلیاژهای با پایه فلزاتِ نادرخاکی بیشترین سهم را در ساخت آندِ باتری‌های نیکل– هیدرید فلزی دارند. در ساختار بلوری این آلیاژ، سه مکان بین نشین اکتاهدرال و شش مکان بین‌نشین تتراهدرال وجود دارد. در فشارهای نزدیک به شرایط محیط، اتم‌های هیدروژن ترجیح می‌دهند حین فرآیند جذب، در فضاهای تتراهدرال قرار گیرند. بنابراین، یک سلول واحد $LaNi_5$ در شرایط محیط، توانایی جذب شش اتم هیدروژن را دارد و پس از جذبِ هیدروژن، به $LaNi_5H_6$ تبدیل می‌گردد [۸]؛ این مقدار معادل با ظرفیت تئوری ۳۷۲mAh/g می‌باشد [۷]. البته در عمل ظرفیت این الکترودها ۲۳۰–۳۱۰mAh/g گزارش شده است [۵]. با افزایش فشار تا مقادیر بالاتر از ۱۰۰۰ اتمسفر مکان‌های اکتاهدرال نیز توسط اتم‌های هیدروژن اشغال شده و ترکیب $LaNi_5H_9$ تشکیل می‌گردد [۸]. استفاده از الکترودهای $LaNi_5$ برای نخستین بار در سال ۱۹۷۳ توسط جاستی[1] و همکاران گزارش شده است [۹]. فشار تعادلی واجذب $LaNi_5H_6$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد دو اتمسفر می‌باشد؛ بنابراین، در سلول‌های الکتروشیمیایی باز، مقدار قابل‌توجهی از ظرفیت باتری در اثر تجزیه‌ی فاز هیدریدی به هیدروژن گازی تلف می‌گردد [۱۰]. در سال ۱۹۷۸ پژوهش‌های گوگان[2] و همکاران [۱۱] نشان داد با افزودن منگنز و آلومینیم به ترکیب $LaNi_5$ این مشکل برطرف می‌گردد. آلومینیم و منگنز فشار تعادلی تجزیه $LaNi_5H_6$ را در دمای محیط به مقادیری کمتر از یک اتمسفر کاهش می‌دهند. با وجود حل این مشکل، به دلیل مقاومت به خوردگی پایین، استفاده تجاری از این آلیاژ هنوز امکان‌پذیر نبود. با توجه به اختلاف حجم مولی بین فاز هیدریدی و فازِ فلزی[3] و ماهیت ترد آلیاژهای جاذب هیدروژن[4] حین فرآیندِ شارژ و تخلیه، ریزترک‌هایی در سطح ذرات ایجاد می‌شود که در نهایت سبب خرد شدن ذرات و ایجاد سطوح تازه می-

[1] Justi
[2] Percheron Guegan
[3] در آلیاژ $LaNi_5$ این اختلاف در حدود ۲۵ درصد می باشد.
[4] آلیاژهای جاذب هیدروژن به‌طور معمول ترکیب‌های بین‌فلزی با انعطاف پذیری پایین می باشند.

گردند. سطوح تازه ایجاد شده در تماس با محیطِ به شدت اکسیدکننده الکترولیت، اکسید و بدین ترتیب ظرفیت آلیاژ در ذخیره‌سازی انرژی به مرور کاهش می‌یابد[۱۲]. استفاده از کبالت با کاهش سختی آلیاژ و نیز کاهش اختلاف حجم مولی بین فاز فلزی و فاز هیدریدی(تا میزان ۱۵٫۴ درصد) [۱۳] و نیز تغییر در ماهیت لایه اکسیدیِ سطحی، عملکرد این آلیاژ را بهبود می دهد[۱۲]. هم‌چنین جایگزین کردن میش‌متال به جای لانتانیم علاوه بر کاهش هزینه ساختِ آلیاژ، سبب افزایش عمر و مقاومت به خوردگی این الکترودها می گردد[۱۴].

هدف از پژوهش حاضر سنتز آلیاژ جاذب هیدروژن با ترکیب MmNi3.55Co0.75Mn0.4Al0.3 حاوی میش‌متالِ غنی از سریم می‌باشد و در ادامه ریزساختار و کیفیت جذب و دفع هیدروژن توسط این آلیاژ بررسی خواهد گردید.

۲- روش تحقیق

۲-۱ مواد اولیه

نیکل، کبالت، منگنز، آلومینیم با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد به صورت بالک خریداری شد. هم‌چنین ترکیب شیمیایی میش‌متال مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول۱. ترکیب شیمیایی میش متال.

عنصر	Ce	La	Residual
درصد وزنی (%)	۶۳	۳۶	۱

۲-۲ آماده‌سازی مواد اولیه

به منظور سنتر آلیاژ MmNi3.55Co0.75Mn0.4Al0.3، ۱۵ گرم از مواد اولیه با نسبت مولی مشخص توزین و سطح نمونه‌ها جهت از بین بردن اکسیدهای سطحی با استفاده از اسید سولفوریک ۲۰ درصد شستشو داده شد. با توجه به تشکیل اکسیدهای پایدار سریم و لانتانیم روی سطح میش‌متال، سطوح میش‌متال به کمک سنباده پرداخت گردید. نمونه‌های آماده شده جهت جلوگیری از اکسیداسیون مجدد درون ظرف محتوی دی‌کلرومتان نگه‌داری گردید.

۲-۳ سنتز آلیاژ جاذب هیدروژن

به منظور سنتز آلیاژ جاذب هیدروژن از دستگاه قوس الکتریکی تحت خلاء، ساخت شرکت دانش‌بنیان فراذوب استفاده گردید. این دستگاه دارای یک قالب مس- بریلیومی مجهز به سیستم آبگرد می‌باشد. پس از برقراری قوس الکتریکی، دمای اسمی ذوب به حدود ۳۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد و پس از قطع قوس الکتریکی آلیاژ به سرعت سرد می‌گردد. پس از قرار دادن مواد اولیه درون قالب، جهت حذف اکسیژن موجود در محفظه‌ی دستگاه از سیستم روتوری و پمپ دیفیوژن استفاده شد و در ادامه محفظه با گاز آرگون پر گردید. عملیات شستشوی محفظه با این روش سه بار تکرار شد. پس از برقراری قوس و آلیاژسازی، به منظور اطمینان از یکنواختی آلیاژ سنتز شده، عملیات ذوب مجدد سه بار تکرار شد. یکی از مزایای روش قوس الکتریکی تحت خلاء، زمان کوتاه آلیاژسازی است (چند ثانیه). این مطلب به همراه سرمایش سریع سبب می‌گردد نسبت‌های استوکیومتری مواد توزین شده تا حد امکان بدون تغییر باقی بماند.

۲-۴ هموژن‌سازی آلیاژ جاذب هیدروژن

به منظور هموژن‌سازی، آلیاژ سنتز شده درون یک کوره تیوبی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلاء 10^{-4} Torr به مدت هفت ساعت قرار گرفت و پس از آن از کوره خارج و در آب سرد کوئنچ گردید.

۲-۵ الکترودسازی

به دلیل ماهیت ترد آلیاژ جاذب هیدروژن، خردایش ذرات به کمک هاون عقیق انجام پذیرفت. در ادامه با استفاده از سرند با مش ۲۷۰، ذرات کوچکتر از ۵۰ میکرون جهت الکترودسازی جدا و ذرات درشت‌تر جهت خردایش مجدد برگشت داده شد. جهت ساخت الکترود منفی ابتدا ۰٫۱ گرم از آلیاژ جاذب هیدروژن با نسبت وزنی ۱:۱ با پودر نیکل مخلوط شد. حضور پودر نیکل علاوه بر افزایش هدایت الکتریکی، سینتیک واکنش جذب و واجذب را بهبود می دهد[۱۲]. پس از آن پنج درصد وزنی PVB[1] به عنوان چسب به مخلوط اضافه گردید. به مخلوط حاصل مقداری الکل اضافه و خمیر حاصل بر روی فومِ نیکل (با تخلخل حجمی ۹۵ درصد و مش ۱۰۰) به قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۱٫۵ میلی‌متر قرار گرفت. فوم دیگری با همین ابعاد بر روی خمیر قرار داده شده و به صورت

[1] PolyVinylButyral

ساندویچی تحت فشار ۵۰۰ مگاپاسکال به مدت ۳۰ ثانیه قرار گرفت.

۲-۶ نحوه انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی

به منظور برقراری سلول الکتروشیمیایی الکترود مثبت و منفی درون یک بشر حاوی محلول شش مولار KOH قرار گرفت. از آنجا که هدف از پژوهش حاضر بررسی خواص آلیاژ جاذبِ هیدروژن (الکترود منفی) است، بنابراین ظرفیت الکترود مثبت به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بیش از الکترود منفی در نظر گرفته شد تا کنترل کننده ظرفیت سلول، الکترود منفی و آلیاژ جاذب هیدروژن باشد. با توجه به قلیایی بودن محیط الکترولیت، از الکترود Ag/AgO ساخت شرکت آذر الکترود، به عنوان الکترود مرجع استفاده گردید. الکترود مرجع در فاصله پنج میلی‌متری نسبت به الکترود منفی قرار داده شد. به منظور کنترل دما، سلول ساخته شده درون حمام آب با قابلیت تنظیم دما قرار گرفت و آزمون‌های شارژ و تخلیه با استفاده از دستگاهِ ایویوم (Evium) ساخت کشور هلند انجام پذیرفت. آزمون‌های جذب و واجذب به صورت جریان ثابت و طبق دستورالعمل ذیل انجام گرفت:

۱. شارژ در جریان ۱۲mA به مدت ۱۸۰ دقیقه معادل با ظرفیت تئوری الکترود ساخته شده.
۲. تخلیه در جریان ۱۲mA تا رسیدن به اختلاف ولتاژ ۰٫۶ ولت.

۲-۷ آزمون سیورت به منظور اندازه‌گیری ظرفیتِ ذخیره سازی هیدروژن در آلیاژ سنتز شده

در بررسی ترمودینامیکی واکنش جذب و دفع هیدروژن در هیدریدهای فلزی، از منحنی های فشار- ترکیب- دما[1] (PCT) استفاده می‌گردد. جهت رسم این منحنی از دستگاه سیورت استفاده می‌شود. به‌طور کلی یک دستگاه سیورت از یک مخزن با حجم کالیبره شده، یک رآکتور با قابلیت تنظیم دما ، یک سیستم نشانگر فشار، یک منبع برای تامین هیدروژن و یک سیستم برای ایجاد خلاء تشکیل شده است. گاز هیدروژن در فشارهایی کمتر از ۵۰ بار رفتار ایده‌آل از خود نشان می‌دهد؛ بنابراین جهت محاسبه مقدار هیدروژن جذب و دفع شده می‌توان از قانون گازهای ایده‌آل استفاده نمود. به کمک اختلاف فشار ناشی از جذب یا دفع هیدروژن، می‌توان مقدار هیدروژنِ جذب و یا آزاد شده را محاسبه نمود [۱۵]. در پژوهش حاضر از دستگاه سیورتِ هم‌حجم، ساخت داخل کشور استفاده گردید. جهت انجام آزمون‌های سیورت، ابتدا لازم است فعال‌سازی آلیاژ انجام پذیرد. فعال‌سازی به معنای شکستن لایه‌های اکسیدی سطحی جهت سهولت در فرآیند جذب و دفع هیدروژن می‌باشد. به منظور فعال‌سازی در دستگاه سیورت، ۱٫۴ گرم پودر آلیاژ جاذب هیدروژن درون رآکتور دستگاه قرار گرفت و به مدت دو ساعت در دمای ۵۵۰ درجه تحت خلاء 10^{-6} Torr قرار داده شد تا قسمتی از اکسید های سطحی آن احیا گردد. در ادامه هیدروژن خشک با فشار ۲۰ اتمسفر به درون رآکتور تزریق شد و نمونه تا رسیدن به دمای محیط تحت اتمسفر هیدروژن خشک نگه‌داری گردید. در دمای محیط نمونه در سه چرخه پی‌درپی جذب (در فشار ۲۰ بار هیدروژن) و واجذب (خلاء 10^{-6} Torr) قرار گرفت تا خردایش ذرات آلیاژی و فعال‌سازی صورت پذیرد. پس از آن ظرفیت آلیاژ در ذخیره‌سازی هیدروژن از فشار 10^{-6} Torr تا فشار ۳۰ اتمسفر در ۱۲ نقطه مختلف اندازه‌گیری گردید. این آزمون در دو دمای محیط و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام پذیرفت.

۲-۸ آنالیزهای ساختاری و شیمیایی

در بررسی ساختار آلیاژ سنتز شده از دستگاه XRD مدل PW 3710 ساخت شرکت Philips استفاده شد. طول موج اشعه ایکس ناشی از لامپ مسی A° ۱٫۵۴، زاویه روبش (۲Θ) °۸۰-°۵، اندازه پله های روبش° ۰٫۲۰ و زمان ماندگاری در هر پله ۰٫۵ ثانیه بود. هم‌چنین به منظور بررسی ترکیب شیمیایی آلیاژ ذوب شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Oxford-Instrument استفاده شد و آنالیز EDX بر روی نمونه‌ی سنتز شده انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ بررسی ساختار فازی و شیمیایی آلیاژ

در جدول (۲) ترکیب شیمیایی آلیاژ پیش و پس از ذوب ارائه شده است. نتایج حاصل از آنالیز EDX نشان می دهد مقداری از فلز منگنز در اثر آلیاژسازی تبخیر شده است.

[1] Pressure-Composition-Temperature

در جدول شماره (۳) نقطه جوش اجزای تشکیل دهنده آلیاژ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول (۳) قابل رویت است، نقطه جوش منگنز نسبت به سایر عناصر پایین‌تر است. به عبارت دیگر فشار بخار منگنز نسبت به اجزای دیگر بالاتر بوده و امکان تبخیر آن حین آلیاژسازی بیش از عناصر دیگر است. با توجه به دمای بالای قوس ایجاد شده حین ذوب، احتمال تبخیر منگنز بیش از عناصر دیگر است. کاهش وزن نمونه پس از آلیاژسازی (۱۴٫۸گرم) نیز نشان می‌دهد این کاهش بیشتر ناشی از سوختن فلز منگنز می‌باشد.

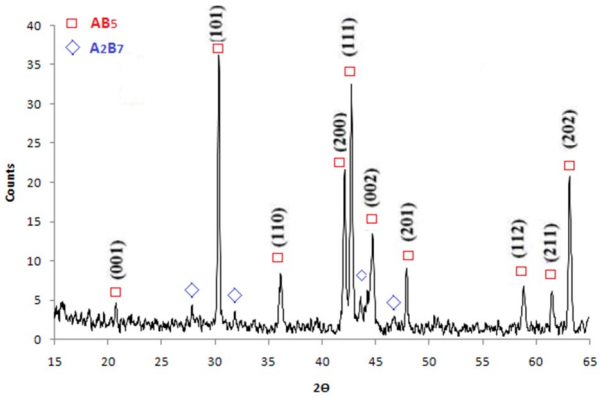
جدول۲. ترکیب شیمیایی آلیاژ پیش و پس از ذوب.

	Ce	La	Ni	Co	Al	Mn
پیش از ذوب	۲۱	۱۲	۴۹٫۵	۱۰٫۵	۲	۵
پس از ذوب	۲۲±۰٫۵	۱۲٫۴±۰٫۴	۵۰٫۲±۰٫۵	۱۰±۰٫۳	۲٫۸±۰٫۲	۲٫۸±۰٫۲

جدول۳. نقطه جوش اجزای تشکیل دهنده آلیاژ[].

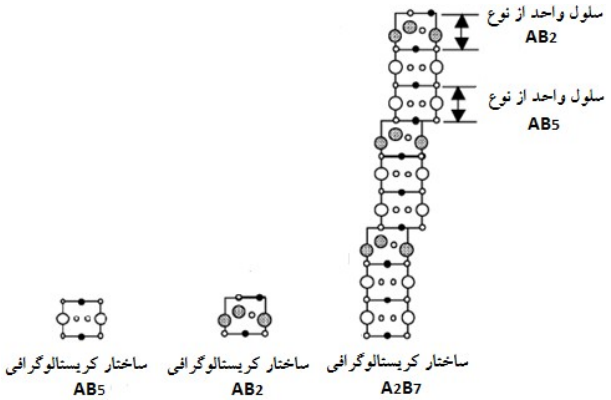
نام عنصر	Ce	La	Ni	Co	Al	Mn
نقطه جوش (C°)	۳۴۴۳	۳۴۶۴	۲۹۱۳	۲۸۷۰	۲۴۷۰	۲۰۶۱

در شکل (۱) منحنی پراش اشعه ایکس آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ سنتز شده با روش قوس الکتریکی تحت خلاء نشان داده شده است. بررسی‌های فازی نشان می دهد آلیاژ حاصل به‌طور عمده حاوی فاز بین فلزی با فرمول AB_5 می‌باشد. علاوه بر آن مقداری فاز ابرساختار[1] A_2B_7 نیز در آلیاژ سنتز شده مشاهده می‌گردد.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ سنتز شده با روش قوس الکتریکی تحت خلاء.

در شکل (۲) ساختار بلوری ترکیبات AB_2، AB_5 و A_2B_7 نشان داده شده است. همانطور که در تصویر قابل رویت است، فاز بین‌فلزی A_2B_7 از لایه‌هایی با ساختار AB_5 و AB_2 تشکیل شده‌اند. AB_5 به‌طور معمول ترکیبات $LaNi_5$ و AB_2 به صورت $(La,Mg)Ni_2$ می‌باشد [۱۶]. از آنجا که در این آلیاژها لایه‌های مختلف با ساختار بلوری متفاوت در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، به اصطلاح به آن‌ها ابرشبکه اطلاق می‌گردد[۶].

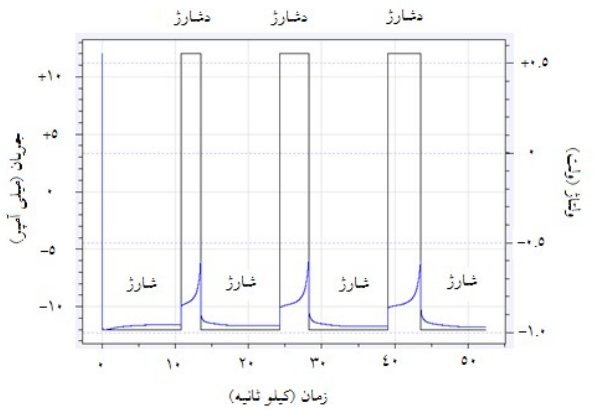


شکل ۲. ساختار بلوری ترکیبات AB_2، AB_5 و A_2B_7[۱۷].

از آنجا که ترکیبات AB2 (ساختارهای لاویز۲) ظرفیت بیشتری در ذخیره‌سازی هیدروژن نسبت به ترکیبات AB5 دارند(تقریبا دوبرابر)، آلیاژهای ابرساختار نسبت به ترکیبات AB5 هیدروژن بیشتری را در ساختار کریستالوگرافی خود جای می‌دهند[۶]. جهت افزایش حجم ساختارهای ابرشبکه، به عناصر آلیاژی پایدارکننده چون منیزیم نیاز است[۱۲].

۳-۲ بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی در آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$

در شکل (۳) آزمون‌های جریان ثابت شارژ و تخلیه که به صورت چرخه‌ای انجام شده، ارائه گردیده است.



شکل ۳. منحنی‌های شارژ و تخلیه برای آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$

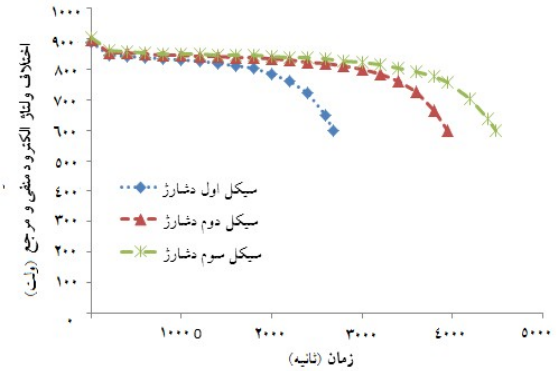
با استفاده از اطلاعات شکل (۳) تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در چرخه‌های تخلیه به‌راحتی قابل ترسیم است.

[1] Superlattice

[2] Laves Phases

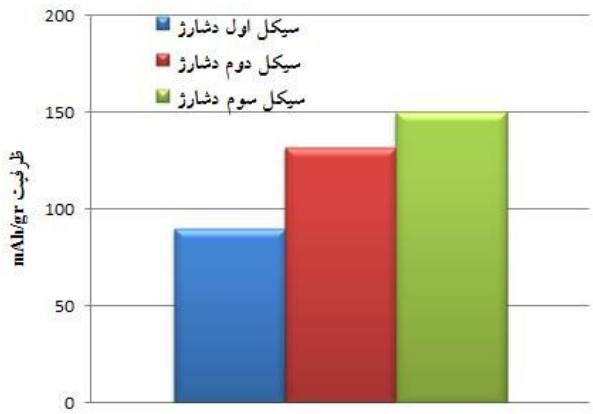
این مطلب در شکل (۴) قابل رویت است.

جهت رسم منحنی‌های تخلیه، منفیِ ولتاژ سل (برحسب میلی ولت) برحسب زمان گزارش می‌گردد.



شکل ۴. تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در چرخه‌های تخلیه برای آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$

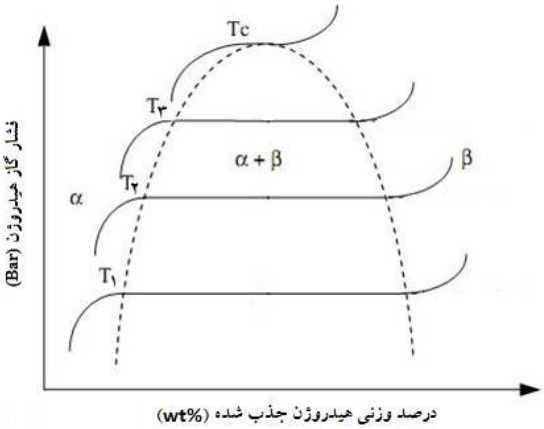
از روی منحنی‌های ولتاژ بر حسب زمان در چرخه‌های تخلیه، ظرفیت آلیاژ جاذب هیدروژن در ذخیره‌سازی انرژی قابل محاسبه خواهد بود. این مطلب به صورت نمودار در شکل (۵) نشان داده شده است. در چرخه‌های نخست واکنش جذب و دفع هیدروژن به دلیل اختلاف حجم مولی بین فاز هیدریدی و فاز فلزی و ماهیت ترد آلیاژهای جاذب هیدروژن ریزترک‌هایی در سطح ذرات ایجاد شده که در نهایت سبب خردایش ذرات و ایجاد سطوح تازه می‌گردد. به این چرخه‌های اولیه در فرآیند شارژ و تخلیه به‌اصطلاح فرآیند فعال‌سازی اطلاق می‌شود. در واکنش جذب و دفع هیدروژن در چرخه های نخست، به دلیل ایجاد سطوح تازه ظرفیت آلیاژ به تدریج افزایش می‌یابد. بررسی نتایج منتشر شده محققین [۱۸–۲۱] در این حوزه صحت ادعای فوق را تایید می‌نماید.



شکل ۵. ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی در چرخه‌های پی‌درپی شارژ و تخلیه.

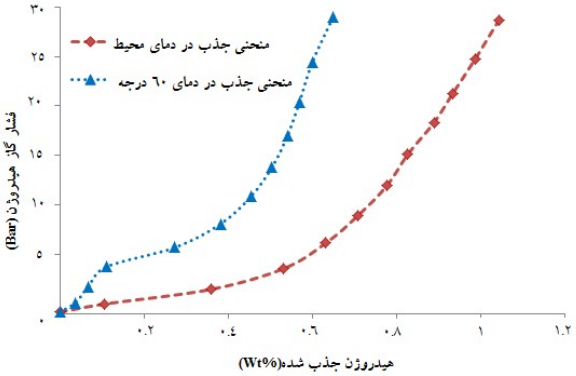
۳–۳ بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$

در فرآیند جذب هیدروژن در ابتدا مقدار کمی از هیدروژن در ساختارِ فلزِ جاذب حل می‌شود(کمتر از ۰٫۳٪ وزنی) که ایجاد یک محلول جامد از اتم‌های هیدروژن در فلزجاذب می‌نماید [۱] و آن را با α نشان می‌دهند. با افزایش فشار هیدروژن و در نتیجه افزایش میزان هیدروژن جذب شده، فاز هیدریدی (β) در زمینه α شروع به جوانه‌زنی و رشد می نماید. در منطقه تختِ یک منحنی PCT هر دوفاز α و β در کنار هم حضور دارند. با افزایش دما، فشار تعادلی منطقه تخت افزایش و طول این منطقه کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که در دماهایی بیش از دمای بحرانی (T_c) منطقه تخت حذف می گردد، به عبارت دیگر فاز α به صورت پیوسته به فاز β تبدیل می‌شود [۱۵].



شکل ۶. شماتیک اثر تغییرات دما بر منحنی های فشار–ترکیب– دما[۱].

در شکل (۷) منحنی‌های فشار– ترکیب شیمیایی– دما در واکنش جذب هیدروژن، برای آلیاژ سنتز شده با ترکیب $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ نشان داده شده است.



شکل ۷. منحنی‌های فشار– ترکیب شیمیایی– دما برای آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ در دمای محیط و ۶۰ درجه سانتی‌گراد.

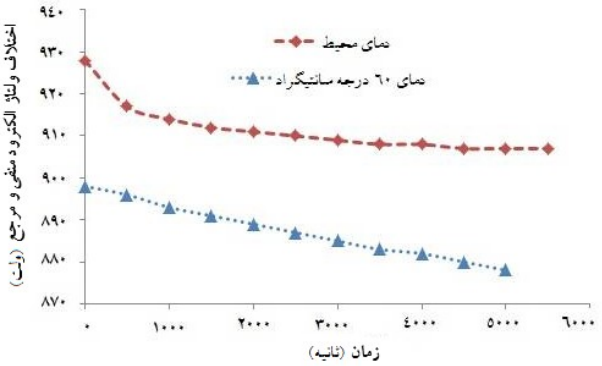
به‌طور کلی از منحنی‌های PCT دو نوع اطلاعات کلی قابل برداشت است. نخست ظرفیت ماده در ذخیره‌سازی هیدروژن. براساس پژوهش‌های ایواکورا[1] و همکاران[۲۲] رابطه (۱) بین ظرفیت الکتروشیمیایی الکترود و ظرفیت ماده در ذخیره‌سازی هیدروژن وجود دارد:

$$C\left(mAhg^{-1}\right)=6\times 26800\frac{\left(H/M\right)_5-\left(H/M\right)_{0.1}}{MW}$$ رابطه (۱)

در رابطه (۱) MW وزن مولی آلیاژ جاذب هیدروژن، $(H/M)_5$ و $(H/M)_{0.1}$ به ترتیب میزان هیدروژن ذخیره شده در آلیاژ در فشار پنج اتمسفر و ۰/۱ اتمسفر می‌باشد. در فشارهای کمتر از ۰/۱ اتمسفر، هیدروژن به صورت اتمی در ساختار فلز حل شده و در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کند. از طرفی در فشارهای بالاتر از پنج اتمسفر به دلیل فشار بالا، هیدروژن به صورت هیدروژن گازی از سیستم خارج شده و در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت نمی‌نماید. با توجه به رابطه (۱) انتظار می‌رود آلیاژ سنتز شده ظرفیت ۱۵۳ mAh/g را از خود نشان دهد که در چرخه سوم تخلیه این مطلب قابل رویت است (شکل(۵)).

علاوه بر رابطه بین میزان هیدروژن ذخیره شده در آلیاژ و ظرفیت الکتروشیمیایی آلیاژ، فشار منطقه تخت نیز در منحنی‌های PCT اطلاعات مطلوبی در اختیار ما قرار می‌دهد. با توجه به تعادلی و برگشت‌پذیر بودن واکنش تولید هیدریدِ فلز، فشار منطقه تخت معرف فشار تعادلی در واکنش تولید فاز بتا (فاز هیدریدی) می‌باشد.

$$M+H_2 \square \quad MH_2$$ رابطه (۲)



شکل ۸. پتانسیل مدار باز برای الکترود حاوی آلیاژ جاذب هیدروژن در دمای محیط و دمای ۶۰ درجه سانتیگراد.

[1]Iwakura

این فشار مترادف با یک پتانسیل تعادلی در سلولِ الکتروشیمیایی می‌باشد. جهت بررسی این پدیده پس از تخلیه الکتروشیمیایی آلیاژ جاذب هیدروژن، به مدت ۲۰ دقیقه آلیاژ دوباره شارژ و پتانسیل مدار باز آلیاژِ جاذب هیدروژن اندازه گیری شد.

همانطور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود پس از ۶۰۰۰ ثانیه، در دمای محیط پتانسیل الکترود در ولتاژ ۹۰۵ میلی ولت نسبت به الکترود Ag/AgO تثبیت شد. این در حالی است که در دمای ۶۰ درجه پس از ۶۰۰۰ ثانیه هنوز تعادل حاصل نشده است. مشاهدات ماکروسکوپی سطح الکترود نیز نشان می‌دهد، حباب‌های هیدروژن گازی به صورت پیوسته در حال تشکیل است. عدم تثبیت پتانسیل شیمیایی و تشکیل حباب‌های هیدروژن نشان می‌دهد فازهای فلزی (α) و هیدریدی (β) در این دما در کنار یکدیگر پایدار نیستند و فاز هیدریدی به‌طور پیوسته به فاز فلزی تبدیل می‌گردد.

از آنجا که فاز هیدریدی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد پایدار نیست، لذا می‌توان چنین استدلال نمود که آلیاژ در دمای ۶۰ درجه بالاتر از دمای بحرانی (T_c) قرار دارد. این نتیجه نشان می‌دهد آلیاژ تولید شده برای کاربرد در مناطق گرمسیر با مشکلات جدی مواجه بوده و تخلیه خودبه‌خودی[۲] بالایی دارد. براساس پژوهش‌های فنگ[۳] و همکاران [۱۲]، در دمای محیط رابطه (۳) بین فشار منطقه تخت در منحنی فشار- ترکیب- دما و پتانسیل مدار باز در سلول الکتروشیمیایی برقرار است.

$$E=-0.9324-0.0291\times\log p_{H_2}\left(vs.Hg/HgO,20^{\circ}C,6molKOH\right)$$ رابطه (۳)

با قرار دادن پتانسیل تعادلی الکترود در دمای محیط (۰/۹۰۵- ولت نسبت به الکترود Ag/AgO) فشار تعادلی متناظر، ۰/۱۴ اتمسفر محاسبه می‌شود که تطابق مطلوبی با منحنی PCT آلیاژ در دمای محیط دارد.

۴- نتیجه‌گیری

*در سنتز آلیاژ جاذب هیدروژن $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$

[۲]پدیده تخلیه خودبه‌خود (Self-Discharge) به حالتی اطلاق می‌گردد که ظرفیت باتری پس از شارژ به مرور زمان کاهش می‌یابد؛ به عبارت دیگر این باتری‌ها توانایی نگه‌داری شارژ برای مدت زمان طولانی را ندارند.

[3]Feng

به روش ذوب القایی تحت خلاء انتظار می‌رفت به دلیل زمان کوتاه آلیاژسازی نسبت‌های استوکیومتری مواد توزین شده تا حد امکان بدون تغییر باقی بماند. با توجه به نقطه جوش کمتر فلز منگنز، مقداری از آن در اثر آلیاژسازی تبخیر شده است. تغییرات وزن نمونه در اثر آلیاژسازی و نیز انجام آنالیز EDX بر روی نمونه سنتز شده، صحت این ادعا را تایید می‌نماید.

*فازهای تشکیل شده در آلیاژ پس از ریخته‌گری به‌طور عمده از نوع AB_5 با ساختار کریستالوگرافی هگزاگونال می باشد. علاوه بر آن مقداری فاز ابرساختار با فرمول شیمیایی A_2B_7 نیز در آلیاژ سنتز شده مشاهده می‌گردد.

*آلیاژ $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ به صورت برگشت پذیر قابلیت ذخیره‌سازی انرژی به میزان ۱۵۰ mAh/g را دارد.

*آلیاژ سنتز شده در دمای محیط یک درصد وزنی و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد ۰٫۶ درصد وزنی هیدروژن ذخیره می نماید.

*با توجه به گرمازا بودن واکنش تشکیل هیدرید فلز، با افزایش دما منحنی PCT به فشارهای مثبت‌تری منتقل شده و ظرفیت ذخیره‌سازی کاهش می‌یابد.

*عدم تثبیت پتانسیل شیمیایی و تشکیل حباب‌های هیدروژن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، نشان می‌دهد فازهای فلزی (α) و هیدریدی (β) در این دما در کنار یکدیگر پایدار نیستند و فاز هیدریدی به‌طور پیوسته به فاز فلزی تبدیل می گردد. از آنجا که فاز هیدریدی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد پایدار نیست، لذا می‌توان چنین استدلال نمود که آلیاژ در دمای ۶۰ درجه بالاتر از دمای کوری (T_c) قرار دارد.

مراجع

1. Daniel, C. and Besenhard, J.O., eds. Handbook of battery materials, 2(011), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim.
2. Taniguchi, A., Fujioka, N., Ikoma, M. and Ohta, A., Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs, *Journal of power sources,* 100(1) (2001) 117-124.
3. Conte, M., Prosini, P. and Passerini, S., Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials, *Materials Science and Engineering: B,* 108(1) (2004) 2-8.
4. Tarascon, J.-M. and Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature,* 414, (2001) 359-367.
5. Hong, K., The development of hydrogen storage electrode alloys for nickel hydride batteries, *Journal of power sources,* 96(1) (2001) 85-89.
6. Young, K. and Nei, J., The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications, *Materials,* 6(10) (2013) 4574-4608.
7. Liu, Y., Pan, H., Gao, M., Wang, Q., Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries, *Journal of Materials Chemistry,* 13 (2011) 4743-4755.
8. Lakner, J.F., Uribe, F.S. and Steward, S.A., Hydrogen and deuterium sorption by selected rare earth intermetallic compounds at pressures up to 1500 atm, *Journal of the Less Common Metals,* 72(1) (1980) 87-105.
9. Ewe, H., Justi, E.W. and Stephan, K., Elektrochemische Speicherung und Oxidation von Wasserstoff mit der intermetallischen Verbindung $LaNi_5$, *Energy Conversion,* 13(3) (1973) 109-113.
10. Kuriyama, N., Sakai, T., Miyamura, H., Tanaka, H. and Ishikawa, H., Uehara, I., et al., Hydrogen storage alloys for nickel-metal hydride battery, *Vacuum,* 47 (1996) 889-892.
11. Percheron-Guegan, A., et al. *Hydrogen electrochemical storage by substituted LaNi5 compounds*. in *Hydrides for Energy Storage*, 1978.
12. Feng, F., Electrochemical characteristics of metal hydride electrodes for nickel/metal hydride rechargable batteries, Automotive and Materials Engineering, (2002), Windsor: Ontario.
13. Chartouni, D., Meli, F., Züttel, A., Gross, K. and Schlapbach, L., The influence of cobalt on the electrochemical cycling stability of LaNi5-based hydride forming alloys, *Journal of Alloys and Compounds,* 241 (1996) 160-166.
14. Ikowa, M., et al., in *European Patent Application*. 1987.
15. Varin, R.A., Czujko, T. and Wronski, Z.S., Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, (2008), New York: Springer.
16. Holm, T., Synthesis and characterisation of the nanostructured magnesium-lanthanum-nickel alloys for Ni-metal hydride battery applications, (2012), Norwegian University of Science and Technology: Trondheim.
17. Ozaki, T., Kanemoto, M., Kakeya, T., Kitano, Y., Kuzuhara, M.., Watada, M., Tanase, S. and Sakai, T., Stacking structures and electrode performances of rare earth–Mg–Ni-based alloys for advanced nickel–metal hydride battery, *Journal of Alloys and Compounds,* 446 (2007) 620-624.
18. Fukumoto, Y., Miyamoto, M., Matsuoka, M. and Iwakura, C., Effect of the stoichiometric ratio on electrochemical properties of hydrogen storage alloys for nickel-metal hydride batteries, *Electrochimica acta,* 40(7) (1995) 845-848.
19. Kohno, T., Yoshida, H., Kawashima, F., Inaba, T., Sakai, I., Yamamoto, M. and Kanda, M., Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La2MgNi9,La5Mg2Ni23, La3MgNi14, *Journal of Alloys and Compounds,* 311(2) (2000) L5-L7.
20. Raju, M., Ananth, M. and Vijayaraghavan, L., Influence of electroless coatings of Cu, Ni–P and Co–P on $MmNi_{3.25}Al_{0.35}Mn_{0.25}Co_{0.66}$ alloy used as anodes in Ni–MH batteries, *Journal of Alloys and Compounds,* 475(1) (2009) 664-671.
21. Sakai, T., Yoshinaga, H., Miyamura, H., Kuriyama, N. and Ishikawa, H., Rechargeable hydrogen batteries using rare-earth-based hydrogen storage alloys, *Journal of Alloys and Compounds,* 180(1-2) (1992) 37-54.
22. Iwakura, C. and Matsuoka, M., Applications of hydrogen storage alloys to battery related fields: Nickel-Hydrogen Batteries, *Progress in Batteries and Battery Materilas,* 10 (1991) 81-114.