بررسی تاثیر دمای شارژ و دشارژ بر خواص الکتروشیمیایی آلیاژ غیر استوکیومتری $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ جهت استفاده به عنوان آند در باتری‌های نیکل هیدرید فلزی

سلیقه، زهره[۱،۲]؛ عربی، هادی[۱،۲]؛ قربانی، شعبان‌رضا[۲]؛ کمیلی، مجتبی[۱،۲]

[۱] آزمایشگاه تحقیقاتی انرژی های تجدید پذیر، مغناطیس و نانوفناوری، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

[۲] گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

چکیده

امروزه باتری های لیتیوم یونی و نیکل هیدرید فلزی به دلیل ظرفیت ذخیره سازی بالای انرژی و عدم به کارگیری فلزات سنگین و آلاینده محیط زیست، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در باتری‌های نیکل هیدرید فلزی، آلیاژ جاذب هیدروژن در الکترود منفی با هیدرولیز آب، به هیدرید فلز تبدیل می‌گردد. در پژوهش حاضر، آلیاژ $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ ، با استفاده از روش قوس الکتریکی تحت خلاء تهیه شد. آزمون‌های اشعه ایکس و شارژ و دشارژ، برای این آلیاژ، مورد بررسی قرار گرفت. طبق الگوی پراش اشعه ایکس، آلیاژ حاصل، به طور عمده ساختار کریستالوگرافی هگزاگونال با فرمول شیمیایی AB_5 را دارد. شارژ و دشارژ برای الکترود آلیاژ فوق ، در دماهای (۰، ۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۵۵) درجه سانتیگراد، نشان داد که دمای محیط، تاثیر بسزایی در میزان ذخیره‌سازی انرژی توسط این الکترود آلیاژی دارد، به گونه ای که با افزایش دما از ۰ تا ۲۵°c مقدار بیشینه ذخیره انرژی تا ۳۱۱ /۸۹ mAh/g افزایش یافته و پس از آن با افزایش دما تا ۵۵°c، میزان ذخیره انرژی تا مقدار ۲۸۰/۸۹mAh/g کاهش میابد. همچنین نتایج حاصل از این پژوهش، نشان داد که این آلیاژ در دمای اتاق، از سینتیک و پایداری الکتروشیمیایی بسیار بالایی برخوردار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: *باتری نیکل هیدرید فلزی، آلیاژ ذخیره ساز هیدروژن، قوس الکتریکی تحت خلا، پایداری الکتروشیمیایی.*

Investigating the effect of charge and discharge temperature on the electrochemical properties of the non-stoichiometric alloy $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ for use as the anode in nickel metal hydride batteries.

Salighe, Zohre[1,2]; Arabi, Hadi[1,2]; Ghorbani, Shaban Reza[2]; Komeili, Mojtaba[1,2]

[1] Renewable energies, magnetism and nanotechnology research laboratory, Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad

[2] Department of Physics Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad

Abstract

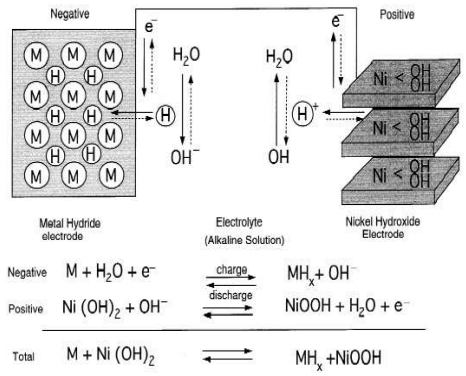
Today, lithium-ion and nickel metal hydride batteries have received a lot of attention due to their high energy storage capacity and the absence of heavy metals and environmental pollutants. In nickel metal hydride batteries, the hydrogen absorbent alloy in the negative electrode is converted into metal hydride by hydrolization of water. In this research, $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ alloy was synthesized using electric arc method under vacuum. X-ray and charge and discharge tests for this alloy were investigated. According to the X-ray diffraction pattern, the resulting alloy mainly has a hexagonal crystallographic structure with the chemical formula AB_5. charging and discharging for the alloy electrode, at temperatures range of (0, 15, 25, 40 and 55) degrees Celsius, showed that the ambient temperature has a significant effect on the amount of storage energy by this alloy electrode, so as the temperature increases from 0 to 25°C, it increases to a maximum value of 311.89 mAh/g, and after that, by increasing the temperature up to 55°C, the amount of energy storage decreases to 280.89 mAh/g. Also, the results of this research showed that this alloy has very high kinetics and electrochemical stability at room temperature.

Keywords*: Nickel metal hydride battery, Hydrogen storage alloy, vacuum arc melting, Electrochemical stability.*

PACS NO. 65

مقدمه

با کاهش روزافزون ذخایر سوخت‌های فسیلی و افزایش قیمت فرآورده‌های نفتی، گسترش خودروهای الکتریکی و هیبریدی کانون توجه خودروسازان قرار گرفته است [۲و۱]. با وجود اینکه باتری‌های لیتیومی ظرفیت بیشتری در ذخیره سازی انرژی دارند، استفاده از این باتری‌ها به دلیل قیمت بالا درخودروهای الکتریکی مقرون به صرفه نیست و باتری‌های دیگری همچون باتری‌های نیکل هیدرید فلزی نیز می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. هیدریدهای فلزی، به عنوان ماده ذخیره کننده هیدروژن، جهت استفاده در پیل‌های سوختی و موتورهای احتراق داخلی، مبدل‌های انرژی و همچنین به عنوان الکترود در باتری‌های نیکل هیدرید فلزی، کاربرد گسترده‌ای دارند [٤و۳]. در این میان، آلیاژهای بر پایه $LaNi_5$، با شرایط فعالسازی آسان، سرعت بالا، مقدار و سیکل‌پذیری در جذب و واجذب، ظرفیت ذخیره‌سازی در محدوده ۱/٤ تا ۱/٦ wt% و همچنین خواص الکتروشیمیایی عالی، یکی از گزینه‌های مناسب به شمار می‌آیند [٥]. شکل ۱، طرح‌واره‌ای از ساز و کار باتری‌های نیکل هیدرید فلزی و واکنش‌های انجام شده در سطح الکترودها را حین شارژ و دشارژ نشان می‌دهد.



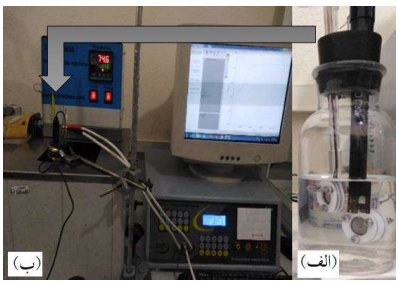
شکل ۱: سازوکار باتری‌های نیکل هیدرید فلزی [٤].

در هنگام شارژ، آلیاژ ذخیره‌ساز هیدروژن، با آب واکنش داده تا هیدرید فلز و یون‌های هیدروکسیل در الکترود منفی تشکیل شود و $Ni(OH)_2$ در الکترود مثبت به NiOOH اکسید شده و در هنگام دشارژ، عکس این حالت، اتفاق میفتد. هدف از پژوهش حاضر، سنتز آلیاژ جاذب هیدروژن با ترکیب $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ و در ادامه ساخت سلول الکتروشیمیایی نیکل هیدرید فلزی و بررسی تاثیر دمای شارژ و دشارژ بر میزان ذخیره سازی انرژی توسط این الکترود آلیاژی خواهد بود.

روش آزمایش

مواد اولیه استفاده شده جهت ساخت آلیاژ $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$، شامل لانتانیوم، منیزیم، ایتریوم، نیکل و منگنز با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد می‌باشند. به منظور تولید این آلیاژ، ۱۵ گرم از مواد اولیه با نسبت مولی مشخص، توزین و سطح آن با فرز و حمام آلتراسونیک تمیز شد تا عاری از هر گونه لایه اکسیدی، چربی و سایر ناخالصی باشد. به منظور ساخت این آلیاژ، از کوره قوس الکتریکی تحت خلا با قالب مسی آبگرد و الکترود تنگستن، استفاده شد. مواد اولیه توزین شده را روی بوته مسی در کنار هم قرار داده و درب محفظه را می‌بندیم. در این کوره، پلاسما بین الکترود تنگستن و بوته مسی ایجاد شده که در قسمت‌های مرکزی قوس، دمای بالا ایجاد می‌کند، این دما در مرکز می تواند بر حسب جریان عبوری به حدود ٤۰۰۰ درجه کلوین برسد و سبب ذوب پیش ماده ها و تشکیل فاز آلیاژی شود. جهت تهیه نمونه قرصی شکل، برای استفاده در آند باتری، پودر آلیاژ حاصل به نسبت ۱/۲ با پودر نیکل مخلوط و تحت فشار ۳۰۰ MPa، قرار گرفت. به منظور انجام آزمایشات الکتروشیمیایی از محلول 6M- KOH به عنوان الکترولیت استفاده شد. قرص تهیه شده از آلیاژ مذکور، به عنوان الکترود کار، Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و هیدروکسید نیکل به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفتند [۷و٦]. به منظور کنترل دما، سلول ساخته شده شکل ۲ (الف)، درون سیرکولاتور با مایع گرمکن روغن سیلیکون و با دقت ۰/۱ کلوین

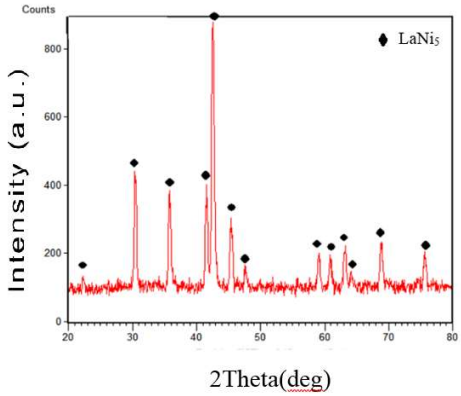
مطابق شکل۲ (ب)، قرار گرفت و آزمون‌های شارژ و دشارژ جهت محاسبه میزان انرژی ذخیره شده در پنج دمای ۰، ۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۵۵ درجه سانتیگراد، انجام شد.



شکل۲: سیستم اندازه‌گیری ظرفیت الکتروشیمیایی آلیاژ جاذب هیدروژن.

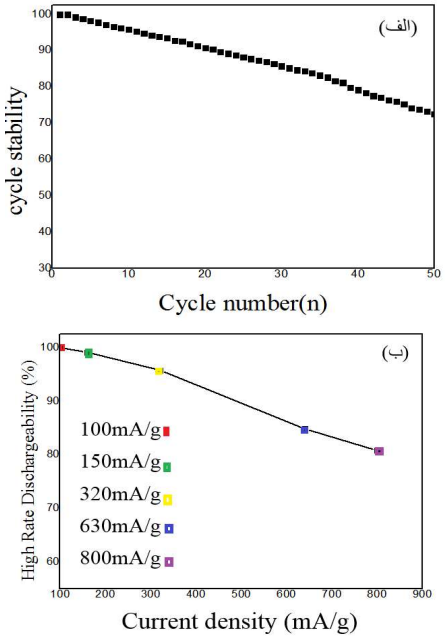
نتایج و بحث

طیف اشعه ایکس آلیاژ $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$، در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق این شکل، تمامی پیک‌ها، مربوط به فاز $LaNi_5$ با ساختار هگزاگونال و تقارن P6/mmm بوده و هیچگونه فاز ناخالصی یا اکسیدی در این طیف، مشاهده نمی‌شود.



شکل ۳: آنالیز XRD آلیاژ $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ تهیه شده به روش ذوب مجدد قوس الکتریکی.

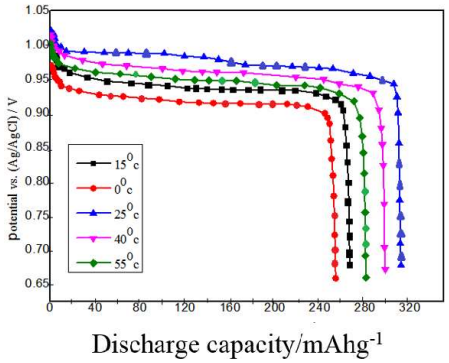
در شکل٤ (الف)، منحنی پایداری الکتروشیمیایی چرخه‌ها، توسط منحنی های تخلیه در دمای اتاق، که شامل ظرفیت دشارژ بر حسب تعداد چرخه است، مورد بررسی قرار گرفته، همانطور که مشهود است بعد از ۵۰ چرخه کاری، ۷۲/۵٤ درصد از ظرفیت تخلیه چرخه اول حفظ شده که این نشان از پایداری الکتروشیمیایی خوب این آلیاژ دارد. همچنین، میزان ظرفیت ذخیره سازی انرژی در دمای اتاق، به مقدار بیشینه ۳۱۱/۸۹ mAh/g ، برای جریان ۳۲۰mA/g (Crate=1) می‌رسد. در شکل ٤ (ب) نیز، منحنی (High-rate dischargeeability) برای الکترود آلیاژی $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$، نشان دهنده سینتیک الکتروشیمیایی بسیار خوب برای این آلیاژ در جریان‌های بالا بوده، به گونه‌ای که در چگالی جریان ۸۰۰mA/g در حدود ۸۰ درصد از ظرفیت تخلیه در چگالی جریان ۱۰۰mA/g حفظ شده است.



شکل٤: (الف) منحنی پایداری الکتروشیمیایی بر حسب تعداد چرخه‌ها و (ب) قابلیت تخلیه در جریان‌های بالا، برای الکترود آلیاژی $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$.

شکل ۵، منحنی‌های دشارژ الکترود آلیاژی در پنج دمای ۰، ۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۵۵ درجه سانتیگراد، برای جریان ۳۲۰mA/g (Crate=1) را نشان می‌دهد. نتایج این منحنی‌ها که شامل میزان ظرفیت ذخیره سازی انرژی برای آلیاژ $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ در دماهای مختلف بوده، در جدول ۱ آورده شده که طبق نتایج

جدول، با افزایش دما از ۰ تا ۲۵ درجه سانتیگراد، میزان ذخیره سازی انرژی برای آلیاژ از مقدار۲۵۳/۷۸ تا ۳۱۱/۸۹ (mAh/g) افزایش یافته و سپس با افزایش دما از ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد تا میزان ۲۸۰/۸۹ mAh/g کاهش میابد. دمای محیط تاثیر زیادی بر فعال‌سازی اولیه سطح الکترود دارد. در دماهای پایین فعال‌سازی سطح الکترود به سختی انجام شده و ظرفیت ذخیره سازی انرژی پایینی را هم ارائه می‌دهد، اما با افزایش دما، فعال‌سازی سطح، با سرعت بیشتری انجام می‌شود و سرعت واکنش‌های جذب و دفع هیدروژن افزایش یافته و هیدروژن با جنبش و سرعت بالاتری منتقل شده که این منجر به بالا رفتن سرعت فعال‌سازی سطح الکترود می‌گردد و همچنین، اثر کاتالیزوری عناصر موجود در الکترود هم شدت می‌گیرد، در واقع سطح فعال الکترود رشد پیدا می‌کند. اما از یک دمایی به بعد، افزایش دما سبب ایجاد یک لایه نازک اکسیدی روی سطح الکترود شده که میزان انتقال هیدروژن و همچنین سطح فعال الکترود را کاهش می‌دهد، بنابراین ظرفیت ذخیره سازی انرژی کاهش پیدا می‌کند.



شکل۵: منحنی‌های دشارژ الکترود آلیاژی $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ در دماهای ۰، ۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۵۵ درجه سانتیگراد.

جدول۱: ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی در دماهای (۰، ۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۵۵) درجه سانتیگراد برای آلیاژ $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$.

دما(^{0}C)	۰	۱۵	۲۵	۴۰	۵۵
ظرفیت ذخیره انرژی(mAh/g)	۲۵۳/۷۸	۲۶۶/۲	۳۱۱/۸۹	۲۹۷/۸۹	۲۸۰/۸۹

نتیجه گیری

در این پژوهش، تولید آلیاژ بین فلزی $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ و ساخت سلول الکتروشیمیایی نیکل هیدرید فلزی، با موفقیت انجام شد و مشخصات الکتروشیمیایی مناسب، از جمله، پایداری و سینتیک الکتروشیمیایی خوب و همچنین ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی بالا، توسط این الکترود آلیاژی، حاصل شد. در دمای اتاق، ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی برای این آلیاژ، در حدود mAh/g ۳۱۱/۸۹ محاسبه شد. دمای محیط تاثیر زیادی در میزان ذخیره سازی انرژی در الکترود آلیاژی دارد. با افزایش دما تا ۲۵°c، این مقدار تا mAh/g ۳۱۱ /۸۹ افزایش یافته و پس از آن با افزایش دما تا ۵۵°c، میزان ذخیره انرژی به مقدار ۲۸۰/۸۹mAh/g کاهش میابد. نتایج حاصل از این پژوهش، نشان می‌دهد که آلیاژ $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$ ، گزینه‌ای نسبتا مطلوب جهت استفاده به عنوان آند باتری نیکل هیدرید فلز بوده و این آلیاژ در سلول الکتروشیمیایی، قابلیت ذخیره سازی انرژی در طیف دمای کاربردی باتری نیکل هیدرید فلز را دارد.

مرجع‌ها

[1] Yaung F., Bao Z., Wng Y. & Zhang Z.X.. *"Microstructure and improved hydrogen storage properties of Mg based alloy powders prepared by modified milling'. Institute of materials, minerals & mining, Powder Metallurgy*, **57**.(2014) 45-53.

[2] V. Iosub, M. Latroche, J. M. Joubert and A. Percheron-Guégan; "*Optimisation of MmNi5−xSnx (Mm = La, Ce, Nd and Pr, 0.27 <x < 0.5) compositions as hydrogen storage materials*"; Int. *J. Hydrogen Energy* **31**, (2006) 101-108.

[3] Hirohisa UchidaT et al. "*Hydrogen Solubility in rare erth based hydrogen storage alloys". Int.J.Hydrogen Energy*, Vol.**24**.pp (1999) 871-877.

[4] Osaka National Research Institute, AIST, MITI, Ikeda, Osaka **563**, Japan," *R&D on metal hydride materials and Ni–MH batteries in Japan*" *Journal of Alloys and Compounds* 293–295 762–769, (1999).

[5] S. J. Noeson, Trans. Vac. Met. *Conf., Amer. Vac. Soc., New York*, PP (1968) 503-550.

[6] . Latroche, "*Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage*", *J. Phys And Chem. Solides.* **65** (2004) 517-522.

[7] R.V. Denys et al., "Hydrogen storage properties and structure of $La_{1-x}Mg_x(Ni1-yMny)_3$ intermetallics and their hydrides *",. Journal of Alloys and Compounds* 446–447 (2007) 166–172.