

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



PROPOSAL

پروپوزال

مركز آموزش  
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

کارگاه آنلاین  
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی



مركز آموزش  
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی

کارگاه آنلاین  
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی



ISI  
Scopus

مركز آموزش  
آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترکیه های جستجو

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترکیه های جستجو

# بیستمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

## بررسی ویژگی‌های ساختاری، میکروسکوپی و مغناطیسی ترکیب $MmNi_{4.22}Co_{0.48}Mn_{0.15}Al_{0.15}$

زارعی، سید مجتبی<sup>۱\*</sup>؛ عربی، هادی<sup>۱</sup>؛ پورآرین، فائز<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند

<sup>۲</sup> گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

<sup>۳</sup> دانشگاه کارنگی ملون، ایالت پنسیلوانیا، آمریکا

[smojtaba.zareii@gmail.com](mailto:smojtaba.zareii@gmail.com)

[arabi\\_h@yahoo.com](mailto:arabi_h@yahoo.com)

[caspianfp@gmail.com](mailto:caspianfp@gmail.com)

### چکیده

ترکیب  $MmNi_{4.22}Co_{0.48}Mn_{0.15}Al_{0.15}$  ( $Mm$  مخلوطی از عناصر خاکی نادر) با استفاده از روش ذوب القایی تحت اتمسفر آرگون، ساخته شد. خواص ساختاری، میکروسکوپی و عنصری آن بوسیله پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز عنصری مطالعه شد. نتایج تحلیل ساختاری نشان می‌دهد که نمونه ساخته شده تک فاز بوده و دارای ساختار بلوری هگزاگونال (نوع  $CaCu_5$ ) می‌باشد و هیچ فاز ثانوی مشاهده نشد. با این حال، جانشینی عناصر در مکان  $La$  و  $Ni$  در ترکیب  $LaNi_5$  سبب افزایش حجم شبکه می‌شود. مطالعه مورفولوژی سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف سنج انرژی پراش اشعه ایکس، همگنی ترکیب را تایید می‌کند و اثری از فازهای رسوبی بصورت محلول حالت جامد مشاهده نشد که با نتایج پراش پرتو ایکس در توافق می‌باشد. اندازه‌گیری‌های خواص مغناطیسی در دمای اتاق، خاصیت مغناطیسی ضعیفی را برای نمونه آشکار کرد.

## Structural, microscopic and magnetic properties of $MmNi_{4.22}Co_{0.48}Mn_{0.15}Al_{0.15}$ compound

Zareii, Seyyed Mojtaba<sup>1</sup>; Arabi, Hadi<sup>1</sup>; Pourarian, Faiz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Birjand University

<sup>2</sup> Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States

### Abstract

The  $MmNi_{4.22}Co_{0.48}Mn_{0.15}Al_{0.15}$  ( $Mm$  = mixed rare earth metals) compound was synthesized by a vacuum induction melting system under argon atmosphere. The sample was characterized by X-ray diffraction and the scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray detector. The structural results show that the sample is single phase with  $CaCu_5$  type hexagonal structure, and there is no secondary phase. However, the substitutions at La and Ni site cause the lattice expansion. The Study of surface morphology by scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive X-ray (EDX) confirms the homogeneous composition and the existence of any precipitated solid solution phases, in agreement with XRD results. The magnetic measurements result reveals a weak magnetic property at room temperature.

PACS No. 61.00, 70.00, 75.00

### مقدمه

امروزه تمایل به استفاده از باتری‌های نیکل-هیدرید فلزی (Ni-MH) جهت استفاده در خودروهای هیبریدی رو به افزایش است [۱]. در این نوع باتری‌ها، از هیدریدهای فلزی به عنوان الکتروود منفی استفاده می‌شود. عمر چرخه باتری‌های Ni-MH اندکی بیشتر از باتری‌های

# بیستمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

Li-ion می‌باشد و برخلاف باتری‌های Ni/Cd، هیچ‌گونه مکانیزم رسوبی در آن‌ها وجود ندارد. با این حال قیمت این باتری‌ها گران‌تر می‌باشد که به همین منظور، تلاش برای کاهش هزینه تمام شده باتری‌های Ni-MH همچنان ادامه دارد [۲]. در میان آلیاژهای فلزی، ترکیبات بین فلزی خانواده  $AB_5$ ، به دلیل عمر چرخه طولانی، یکپارچگی ساختاری، مقاومت در برابر خوردگی و هزینه کمتر، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با این حال به منظور دست یافتن به خواص مطلوب‌تر و بهتر کردن خواص الکتروشیمیایی آن‌ها، می‌توان از جانشینی چند جزئی عناصر مختلف استفاده کرد [۳]. افزودن عناصر و ناخالصی‌های مختلف به آلیاژهای هیدریدی، سبب تغییر خواص هیدروژنی آن‌ها می‌شود. برای آلیاژهای بر پایه  $LaNi_5$ ، با افزودن ناخالصی‌های Mm (مخلوطی از عناصر خاکی نادر شامل Ce، La، Nd و Pr) به جای La، می‌توان هزینه آن‌ها را کاهش داد. از طرفی با افزودن مقادری Co، Al، Cu، Ti، Si و عناصر دیگر، می‌توان پایداری چرخه را بهبود بخشید [۳]. با افزودن عناصر Co، Mn و Al مقاومت در برابر خوردشدگی نمونه‌ها بهبود می‌یابد و سبب کاهش فشار فلاتی جذب هیدروژن نیز می‌شوند [۴]. با این حال جانشینی چنین عناصری ممکن است سبب کاهش سینتیک جذب/واجذب و همچنین کاهش ظرفیت جذب هیدروژن شود [۳]. بنابراین تلاش گسترده برای بهبود عملکرد آن‌ها، از طریق افزودن ناخالصی‌های مختلف، همچنان ادامه دارد. به‌طورکلی چندین فاکتور برای الکتروود باتری‌های Ni-MH موثر هستند از جمله: فعال‌سازی اولیه سریع، عمر چرخه طولانی، سرعت عملکرد بالا و عالی در شارژ/دشارژ مورد نیاز است [۱]. در این مقاله خواص ساختاری، میکروسکوپی و مغناطیسی ترکیب  $MmNi_{0.72}Co_{0.18}Mn_{0.15}Al_{0.15}$ ، به عنوان ماده ذخیره کننده هیدروژن بصورت جامد، بررسی می‌شود.

## جزئیات کار آزمایشگاهی

شمش‌های آلیاژ هیدریدی، پس از وزن کشی عناصر سازنده، با نسبت اتمی اسمی مربوط به فرمول  $MmNi_{0.72}Co_{0.18}Mn_{0.15}Al_{0.15}$  با روش ذوب القایی، تحت اتمسفر آرگون ساخته شدند. درصد وزنی (Wt.%) عناصر خاکی نادر استفاده شده در Mm در مقایسه با کل ترکیب، به میزان  $15/39$  برای La،  $0/21$  برای Ce،  $14/13$  برای Nd و برای Pr برابر  $0/86$  انتخاب شد. خلوص مواد اولیه در ساخت نمونه، حداقل بالای  $99/9\%$  بود. به منظور اطمینان از همگنی نمونه، آلیاژ ۳ دفعه ذوب شد. سپس شمش حاصل، در یک ورقه از جنس تانتالوم پیچیده شده و در اتمسفر خلاء بالا، در دمای  $1100^\circ C$  به مدت یک هفته آنیل شد. سپس به منظور دست یافتن به ترکیب تک فاز، نمونه به سرعت در حمام آب تا دمای اتاق سرد شد. آلیاژ آنیل شده تحت اتمسفر آرگون و داخل گلاوباکس خرد شد و پودرهای با اندازه کمتر از  $10$  میکرون، برای مطالعات پراش پرتو ایکس ( $CuK_{\alpha}$ ,  $\lambda=1/54.056 \text{ \AA}$ ) استفاده شدند. برای مطالعات متالوگرافی و آنالیز میکروسکوپی SEM، ابتدا یک تکه از آلیاژ پولیش کاری مکانیکی شد. سپس سطح نمونه در یک محلول مناسب (اسید نیتریک  $40\%+$  اتانول  $60\%$ ) اچ شیمیایی شد تا آثار لایه‌های اکسیدی سطحی از بین برد. به منظور مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی نمونه، از دستگاه مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده شد.

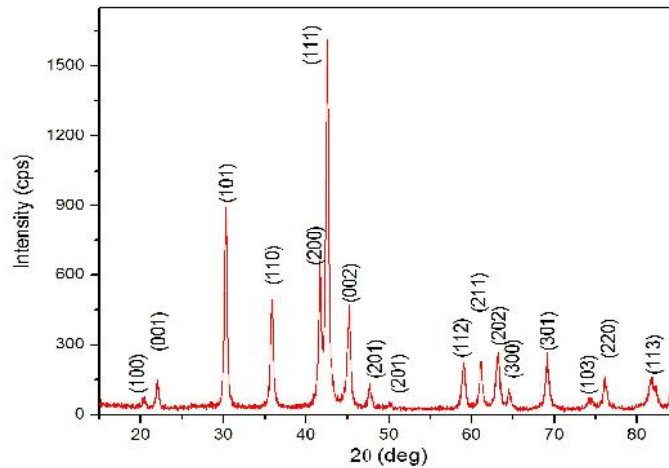
## نتایج

مطالعات پراش پرتو ایکس XRD، شکل ۱، نشان می‌دهد که این آلیاژ تک فاز بوده و هیچ گونه فاز ثانوی مشاهده نمی‌شود.

# بیتمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

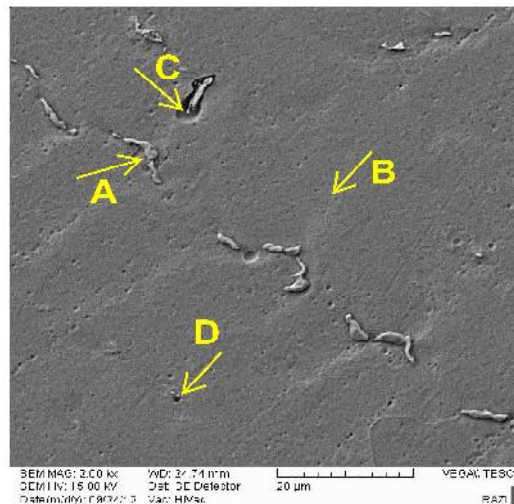
۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱



شکل ۱: طیف پراش اشعه ایکس نمونه

همچنین نتایج نشان می‌دهند که این ترکیب دارای ساختار بلوری هگزاگونال (نوع  $\text{CaCu}_5$ ) است و در گروه فضایی  $P6/mmm$  متبلور می‌شود.

از نتایج XRD، مقادیر پارامترهای شبکه و حجم سلول قراردادی این ترکیب برابر  $a = 5/0042 \text{ \AA}$ ،  $c = 4/0128 \text{ \AA}$  و  $V = 87/0257 (\text{ \AA}^3)$  بدست آمد. مقدار پارامتر شبکه  $a$  در مقایسه با پارامترهای شبکه ترکیب پایه یعنی  $\text{LaNi}_5$  ( $a = 5/017 \text{ \AA}$  و  $c = 3/986 \text{ \AA}$ ) [۵] کاهش و مقدار  $c$  افزایش نشان می‌دهد. با این حال حجم شبکه این ترکیب بیشتر از حجم شبکه ترکیب  $\text{LaNi}_5$  می‌باشد. به منظور تایید نتایج XRD و بررسی مورفولوژی سطح، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنخ انرژی پراش اشعه ایکس (EDX)، نیز استفاده شد.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ SEM از سطح آلیاژ

تصویر میکروسکوپی آلیاژ از الکترون‌های ثانویه (شکل ۲) بیانگر سطحی نسبتاً صاف بوده که ماتریس زمینه (منطقه B) را تشکیل می‌دهد. با این حال برخی نواحی روشن‌تر (منطقه A) نیز بر روی سطح مشاهده می‌شود. تعداد اندکی نقاط سیاه رنگ (منطقه D) نیز در برخی نواحی

# بیستین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

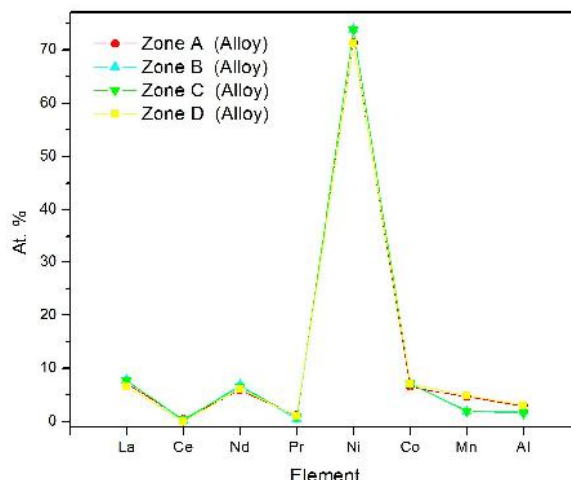
دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

سطح نمایان است که ممکن است، بعلت تفاوت درصد اتمی اجزا سازنده و غیر یکنواختی نمونه و یا بعلت شکل‌گیری احتمالی فازهای رسوبی و شکل‌گیری فاز محلول جامد در نمونه باشد. به همین منظور از نواحی مشخص شده بر روی شکل ۲، آنالیز EDX همزمان نیز گرفته شد که نتایج آن در جدول ۱ و شکل ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که نواحی B (ماتریس زمینه) و C همگنی یکسانی داشته و درصد اتمی عناصر این نواحی، به یکدیگر بسیار نزدیک می‌باشد.

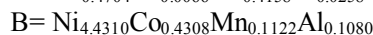
جدول ۱: درصد اتمی عناصر سازنده ترکیب  $MmNi_{0.722}Co_{0.238}Mn_{0.115}Al_{0.115}$  برای نواحی مختلف A، B، C و D.

نواحی	La	Ce	Nd	Pr	Ni	Co	Mn	Al
A	۷/۱۲	۰/۴۵	۵/۸۷	۱/۱۳	۷۱/۲۸	۶/۵۸	۴/۶۴	۲/۹۳
B	۷/۸۴	۰/۱۱	۶/۹۳	۰/۴۳	۷۳/۸۵	۷/۱۸	۱/۸۷	۱/۸
C	۷/۷۳	۰/۳۵	۶/۵۴	۰/۸۸	۷۳/۷۹	۷/۱۹	۱/۹۶	۱/۵۶
D	۶/۶۲	۰	۶/۰۷	۱/۰۹	۷۱/۱۰	۷/۱۷	۴/۹	۳/۰۶



شکل ۳: درصد اتمی عناصر سازنده ترکیب  $MmNi_{0.722}Co_{0.238}Mn_{0.115}Al_{0.115}$  برای نواحی مختلف A، B، C و D. بدست آمده از EDX نقطه‌ای.

با این حال، در نواحی روشن‌تر (منطقه A)، مقدار عناصر La، Nd و Ni کمتر و مقدار عناصر Mn و Al اندکی بیشتر می‌باشد. درصد اتمی عناصر در منطقه D نیز تقریباً مشابه ناحیه A می‌باشد. برای منطقه B که ماتریس زمینه را تشکیل می‌دهد، فرمول نمونه بصورت  $AB_5$  بدست آمد که در آن A و B برابر هستند با:

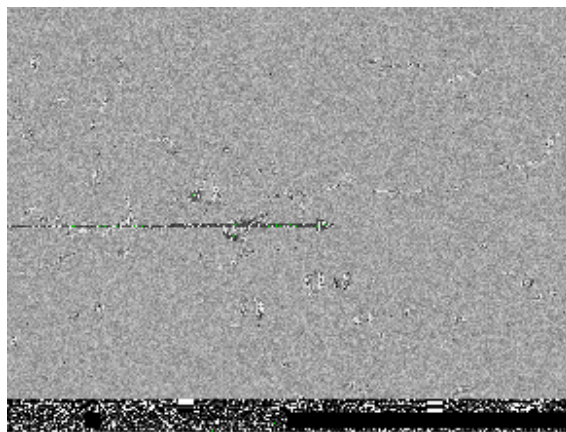


مقادیر بدست آمده، به نسبت اتمی اسمی عناصر سازنده بسیار نزدیک می‌باشد. این مطلب بیانگر دقت در مراحل ساخت نمونه می‌باشد. به منظور بررسی یکنواختی و همگنی در ساختار نمونه، علاوه بر EDX نقطه‌ای، از EDX خطی (شکل ۴) نیز استفاده شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج EDX نقطه‌ای و خطی بیانگر همگنی نسبتاً خوب آلیاژ می‌باشد و شواهدی مبنی بر وجود فاز رسوبی (فاز ثانوی) از عناصر سازنده مشاهده نشد. این مطلب با نتایج XRD نیز سازگار می‌باشد.

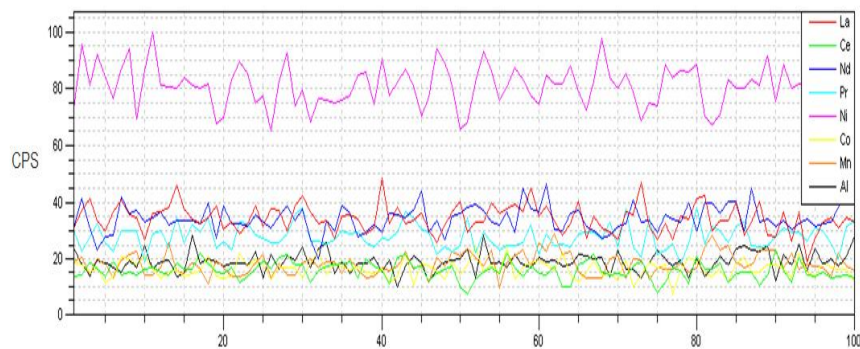
# بیستمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ SEM از سطح آلیاژ برای EDX خطی



شکل ۵: منحنی EDX خطی از سطح آلیاژ

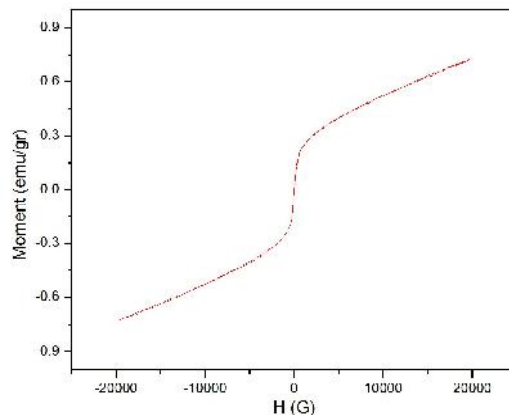
اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه پودری  $MmNi_{4.22}Co_{0.48}Mn_{0.15}Al_{0.15}$  با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق انجام شد.

نتایج اندازه‌گیری مغناطیسی، خاصیت مغناطیسی ضعیفی را برای نمونه آشکار می‌کند. گشتاور مغناطیسی حتی در میدان‌های بالا (حدود ۱۹۰۰۰ گوس) به اشباع نمی‌رسد و مقدار آن کوچک و برابر  $0.72559 \text{ emu/gr}$  است. مقدار میدان وادارندگی نیز بسیار کوچک و برابر  $G$  (شکل ۶).

# بیستمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱



شکل ۶: منحنی VSM نمونه پودری

## نتیجه گیری

در این مقاله ترکیب  $MmNi_{0.72}Co_{0.18}Mn_{0.10}Al_{0.10}$  با استفاده از روش ذوب القایی ساخته شد. مطالعات ساختاری و میکروسکوپی نشان می‌دهند که نمونه ساخته شده تک فاز بوده و از همگنی خوبی برخوردار می‌باشد. اندازه‌گیری مغناطیسی در دمای اتاق نیز خاصیت مغناطیسی ضعیفی را برای نمونه نشان داد.

## مرجع ها

- [۱] H.J. Lee, D.C. Yang, C.J. Park, C. N. Park, H.J. Jang; "Effects of surface modifications of the  $LMNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$  alloy in a KOH/NaBH<sub>4</sub> solution upon its electrode characteristics within a Ni-MH secondary battery"; *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, (2009) 481-486.
- [۲] Y. Zhao, Y. Zhang, G.q. Wang, X. Dong, S. Guo, X. Wang; "Effects of substituting Co with Fe on the microstructures and electrochemical characteristics of the as-cast and quenched  $Mm(NiMnSiAl)_{4.3}Co_{0.6-x}Fe_x$  ( $x = 0-0.6$ ) electrode alloys"; *Journal of Alloys and Compounds* **388**, (2005) 284-292.
- [۳] J. Ma, H. Pan, C. Chen, Q. Wang; "Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical properties of AB<sub>5</sub>-type  $MINi_{3.60}Co_{0.85}Mn_{0.40}Al_{0.15}$  hydride alloy: The microstructure and P-C isotherms"; *International Journal of Hydrogen Energy* **27**, (2002) 57-62.
- [۴] A P-Guégan, C Lartigue, J.C Achard, P Germi, F Tasset; "Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of  $LaNi_5$ ,  $LaNi_{5-x}Al_x$  and  $LaNi_{5-x}Mn_x$  intermetallics and their hydrides (deuterides)"; *Journal of the Less Common Metals* **74**, (1980) 1-12.
- [۵] Y. J. Zhao and A. J. Freeman; "Accurate heat of formation for fully hydrided  $LaNi_5$  via the all-electron full-potential linearized augmented plane wave approach"; *J. Appl. Phys* **102**, (2007) 033518.

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



PROPOSAL  
پروپوزال

پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

دوره آموزشی

کارگاه آنلاین  
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی



روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی

دوره آموزشی

کارگاه آنلاین  
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی



ISI  
Scopus

آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو

دوره آموزشی

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو