

Valutazione della fase di Laves $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$ come materiale attivo per elettrodi a idruro metallico

M. Mosca, G. Davolio, F. Rosalbino, S. Spriano, M. Baricco

Le fasi di Laves, composti intermetallici con formula tipo AB_2 , hanno ottime proprietà come assorbitori d'idrogeno e risultano pertanto interessanti per la realizzazione degli elementi negativi delle batterie Ni-MH. La lega studiata in questo lavoro, $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$ è stata ottenuta mediante fusione in forno ad induzione, seguita da una macinazione e quindi dalla compattazione con polvere di Ni per la realizzazione degli elettrodi. La morfologia della polvere e degli elettrodi è stata osservata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). Le polveri hanno forma irregolare con bordi affilati.

L'elettrodo composito ottenuto per compattazione della polvere in una griglia di Ni è risultato particolarmente stabile meccanicamente e può essere manipolato senza distacco di materiale. L'analisi strutturale della polvere e degli elettrodi, effettuata mediante diffrazione di raggi X (XRD), mostra la presenza di una fase di Laves tipo C15, con parametro di cella pari a 7.05 Å e con dimensione dei cristalliti di circa 80 nm. Gli elettrodi sono stati sottoposti a cicli elettrochimici di carica e scarica per valutare le prestazioni della lega come materiale idoneo ad immagazzinare idrogeno. Il sistema ha mostrato un debole assorbimento nei primi cicli. Dopo circa 40 cicli, necessari all'attivazione dell'elettrodo, la capacità di scarica è cresciuta fino a 300 mAh/g, determinati con una densità di corrente di 75 mA/g di materia attiva.

Parole chiave: elettrochimica, energia, intermetallici

INTRODUZIONE

Lo sviluppo dei dispositivi elettronici portatili, come i telefoni cellulari e i calcolatori, richiede batterie ricaricabili a sempre maggiore densità di energia e potenza e con una elevata durata di vita. L'impiego su larga scala di veicoli elettrici stradali ad emissione zero, è unanimemente ritenuto fondamentale per la soluzione dei gravi problemi d'inquinamento ambientale (chimico ed acustico) delle aree urbane e in particolare dei centri storici. La disponibilità di sistemi di accumulo elettrochimico a densità di energia superiore ai sistemi attualmente in uso rappresenta la condizione determinante per l'avvio di una significativa diffusione del veicolo elettrico nella mobilità urbana di persone e beni. Le batterie Nichel - metallo idruro (Ni-MH) sono essenzialmente costituite da un elettrodo positivo, idrossido di Nichel $[Ni(OH)_2]$, e da un elettrodo negativo, che è una lega metallica [M] in grado di assorbire idrogeno in fase di carica e rilasciarlo progressivamente durante la scarica [1]. Gli elettrodi sono a contatto con una soluzione di KOH.

Le reazioni, in fase di carica, possono essere così schematizzate:

- a) elettrodo negativo: $M + H_2O + e^- \rightarrow M(H)_{ass} + OH^-$
 b) elettrodo positivo: $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

Reazione globale: $Ni(OH)_2 + M \rightarrow NiOOH + M(H)_{ass}$
 Le reazioni avvengono nel verso opposto durante la scarica, fase in cui la cella fornisce energia elettrica al circuito esterno. La capacità reversibile di un accumulatore è data dalla corrente fornita in un ora dall'unità, in peso o in volume, di fase attiva. Essa rappresenta la quantità di carica che l'accumulatore può fornire ad un circuito esterno durante la scarica e viene espressa in mAh/g di materia attiva. L'energia specifica è data dalla capacità moltiplicata per la tensione della cella in volt; le unità Wh/Kg o Wh/l sono spesso utilizzate per accumulatori commerciali.

Le batterie Nichel - metallo idruro rappresentano una soluzione a molte delle limitazioni che caratterizzano gli accumulatori tradizionali. Rispetto alle batterie ricaricabili Ni-Cd, i sistemi Ni-MH commerciali offrono vantaggi in termini di prestazioni (30-50% di capacità in più, a parità di dimensioni) e durata di vita (800 - 1500 cicli); inoltre, non contengono metalli pesanti come Cd, Pb e Hg, molto inquinanti e costosi da smaltire.

La sperimentazione attuale mira a realizzare materiali sempre più efficienti con l'obiettivo di superare i valori attuali di energia specifica (80 Wh/Kg) e capacità (sino a 400 mAh/g) [1] cercando nel contempo di stabilizzare le prestazioni in funzione del numero di cicli: è noto, infatti, come la capacità diminuisca all'aumentare del numero di cicli di carica - scarica effettuati.

Il primo composto intermetallico utilizzato per realizzare l'elettrodo negativo di una batteria Ni-MH è stato Ti_2Ni nel 1970 [2]. Nel medesimo periodo sono state studiate le pro-

M. Mosca

Dipartimento di Chimica IFM e INFN, Università di Torino
 attualmente presso Termomacchine s. r. l., Rivalta (Torino)

M. Baricco

Dipartimento di Chimica IFM e INFN, Università di Torino

G. Davolio

Dipartimento di Chimica, Università di Modena

F. Rosalbino, S. Spriano

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino

prietà del composto LaNi_5 come assorbitore d'idrogeno [3]; benché tale sistema fornisca una elevata capacità di scarica (372 mAh/g), in soluzione alcalina esso si corrode rapidamente. In alternativa al LaNi_5 sono stati sviluppati altri composti tipo AB_5 , più resistenti alla corrosione e meno costosi, indicati genericamente come MmNi_5 dove Mm è l'abbreviazione di misch-metal, una miscela delle terre rare La, Ce, Pr e Nd [4]. La sostituzione parziale del Nichel con il Co ed altri metalli di transizione ha consentito di allungare il ciclo di vita dell'accumulatore [4].

Le prime batterie Ni-MH commerciali utilizzavano composti del tipo $\text{Mm}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_5$ [4]. Attualmente, materiali con composizione generale $\text{Mm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_{5-y}\text{B}_y$ dove $\text{A} = \text{Ca}, \text{Y}, \text{Zr}$ e $\text{B} = \text{Co}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Si}, \text{Ti}$ sono utilizzati dalla maggior parte dei produttori industriali [6]; in particolare è stato sviluppato il sistema $\text{MmNi}_{3,05}\text{Co}_{0,95}\text{Al}_{0,19}\text{Mn}_{0,57}$ caratterizzato da una notevole longevità d'esercizio e una capacità di scarica pari a 330 mAh/g ad una densità di corrente di 50 mA/g [4].

Le fasi di Laves, o composti AB_2 , costituiscono un'alternativa ai composti tipo AB_5 nelle batterie Ni-MH poiché presentano capacità di scarica molto più alte, generalmente comprese tra 250 e 400 mAh/g. Questi composti intermetallici possiedono un reticolo cristallino fortemente impacchettato e si presentano con tre diverse strutture: C15 cubica (tipo MgCu_2), C14, esagonale (tipo MgZn_2) e C36, esagonale (tipo MgNi_2) [5]. In tutti i casi gli interstizi del reticolo sono tetraedrici e l'idrogeno assorbito si colloca al loro interno causando un'espansione della cella elementare senza modificare la struttura. Le fasi di Laves, studiate recentemente per l'assorbimento d'idrogeno, sono composti a base zirconio, o più raramente titanio, con altri metalli di transizione, solitamente nichel e vanadio. I composti AB_2 hanno una grande capacità di assorbimento di H_2 , anche se non tutti lo rilasciano a pressione atmosferica. Tuttavia, alcuni studi effettuati su fasi di Laves del tipo $(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{V}, \text{Ni})_2$ hanno evidenziato un sensibile aumento della capacità di desorbimento di idrogeno rispetto ai composti binari ZrV_2 e ZrNi_2 [6]. La composizione è un fattore decisivo nella scelta dei sistemi poiché determina la capacità di scarica. Sfruttando l'effetto sostituzionale di elementi come il Mn al posto di Ni e V, ad esempio la composizione $(\text{Ti}_{0,35}\text{Zr}_{0,65})(\text{Ni}_{0,60}\text{V}_{0,20}\text{Mn}_{0,20})_2$ [6], si ottiene un desorbimento, in fase di scarica, pari all'89% dell'idrogeno assorbito; il risultato è notevole, se confrontato con un desorbimento massimo del 30%, ottenuto per i sistemi binari. I lavori effettuati da Moriwaki ed altri [7] indicano che le fasi di Laves non hanno capacità di scarica significativa se non contengono nichel, cobalto o palladio come elementi in lega. Essi probabilmente sono i catalizzatori del processo di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno che avviene sulla superficie dell'elettrodo.

Le fasi di Laves mostrano un'efficienza generalmente inferiore rispetto alle leghe delle terre rare; tale comportamento è imputabile alla formazione d'idruri stabili. Tuttavia Iwakura e altri [8] hanno notato un incremento di questa proprietà in leghe $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni})_2$ all'aumentare del rapporto $r_{\text{Zr}}/r_{\text{B}}$, dove r_{Zr} è il raggio atomico dello Zr e r_{B} è il raggio atomico medio di V, Mn, Ni. Il miglioramento dell'efficienza è stato spiegato ammettendo un incremento della diffusività dell'idrogeno nella lega. Le ricerche attuali mirano a perfezionare i materiali puntando sulla composizione, spesso non stechiometrica, ed eventualmente utilizzando miscele di fasi di Laves con altri composti intermetallici (leghe bifasiche) [9].

Leghe con composizione $(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{M})_x$ dove $\text{M} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Co}, \text{Al}$, e $1.9 < x < 2.1$, aventi strutture C14 o C15 hanno consentito di realizzare elementi negativi di batteria contenenti oltre il 97% di fase attiva. Gli elettrodi hanno permesso di realizzare accumulatori da 22Ah per veicoli elettrici, in grado di supportare 600 cicli di carica scarica. La diminu-

zione di capacità, che raggiunge valori massimi compresi tra 360 e 380 mAh/g, è inferiore al 30% dopo 500 cicli [10].

I composti intermetallici con composizione generale $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{Ni}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})_2$ mantengono un'elevata capacità anche dopo 600 cicli di carica - scarica [4].

Sistemi multi-fase costituiscono il materiale attivo utilizzato in batterie commerciali; in tal caso le strutture della lega sono: cubica a corpo centrato (bcc), esagonale compatta (hcp) e fase di Laves C14 [1]. La struttura bcc può assorbire notevoli quantità d'idrogeno, sino al 2.5% in peso; essa difetta però di attività catalitica che, tuttavia, è compensata dalla presenza delle altre strutture. Benché le composizioni risultino piuttosto complesse, ad esempio $(\text{Ti}_{0,50}\text{Zr}_{0,50})(\text{V}_{0,30}\text{Ni}_{0,43}\text{Cr}_{0,09}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,09})_{2,3}$, tali materiali sviluppano attualmente capacità intorno ai 400 mAh/g [1].

Le fasi di Laves possono essere attivate mediante un opportuno trattamento che, eliminando lo strato d'ossido superficiale, ne aumenta la capacità.

Un sistema è, ad esempio, quello di sottoporre il materiale a cicli di carica - scarica in soluzioni alcaline a caldo (circa 100°C) [11]; un'altra possibilità è rappresentata dall'attacco con acido fluoridrico, che ha dato buoni risultati nel caso del sistema $\text{Zr}(\text{V}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6})_{2,4}$ [12].

Un'importante caratteristica dei materiali attivi elettrodici è costituita dalle variazioni di volume associate alle reazioni elettrochimiche di carica e scarica. Per questa ragione, gli elettrodi sono generalmente costituiti da una polvere di fase attiva depositata su di un supporto. Ad ogni ciclo, il contatto tra il materiale attivo e il supporto (rete, lamierino forato o altro) è soggetto a sollecitazioni meccaniche che progressivamente lo indeboliscono contribuendo, insieme a fenomeni di corrosione ed alla perdita di capacità d'accumulo elettrochimico, al degrado dell'elettrodo [13, 14]. La dilatazione della lega durante il ciclo di carica e scarica porta anche alla formazione di fratture, con progressiva diminuzione delle dimensioni delle particelle della lega stessa e tendenza a perdite di materiale. Appare pertanto importante la determinazione delle proprietà meccaniche degli elettrodi durante il ciclaggio, al fine di avere indicazioni sull'affidabilità globale del sistema di accumulo.

MATERIALI E METODI DI INDAGINE

La fase di Laves $\text{Zr}(\text{Ni}_{0,55}\text{Mn}_{0,30}\text{V}_{0,10}\text{Co}_{0,05})_{2,1}$ è stata ottenuta, per fusione in forno ad induzione, partendo dai metalli puri: Zr (99.7%), Ni (99.98%), Mn (99.995%), V (99.8%), Co (99.9%). Tutti i metalli, in forma di barre o lingotti o granuli, sono stati accuratamente lucidati per eliminare gli ossidi e la fusione è avvenuta sotto vuoto statico di $1.1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Il lingotto, fuso più volte per ottenere una buona omogeneità di composizione, è quindi stato sottoposto a macinazione meccanica.

La polvere della fase di Laves è stata utilizzata per realizzare due tipi di elettrodi. Nel primo caso si è preparata una miscela di polvere della fase attiva con polvere di Nichel INCO 123, costituito da particelle sferiche, in proporzione 1:3 in peso. La miscela è stata pressata in uno stampo a 525 MPa ottenendo un elettrodo tradizionale in forma di disco con \varnothing 13mm. Il secondo tipo d'elettrodo è stato realizzato utilizzando la fase di Laves in miscela con il 5% in peso di Nichel INCO 210, caratterizzato da particelle filamentose ad altissima superficie specifica. La miscela di polveri è stata quindi inserita in un supporto costituito da una spugna di Nichel, in grado di intrappolare il materiale attivo all'interno della sua struttura alveolare. Il campione è stato pressato a 50 MPa e poi ricoperto con una soluzione di resina epossidica al 10% in etilmetilchetone, al fine di migliorare la stabilità meccanica dell'elettrodo composito.

La caratterizzazione strutturale dei campioni è effettuata

mediante diffrazione di raggi X (XRD), utilizzando un anticatodo di cobalto ($\lambda K_{\alpha} = 0.17902 \text{ nm}$). L'analisi morfologica è stata condotta mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata a microanalisi EDS.

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata sottoponendo gli elettrodi a cicli di carica e scarica di idrogeno. Il ciclaggio elettrochimico viene tradizionalmente effettuato per quantificare le prestazioni della fase attiva come materiale per gli elementi negativi delle batterie Ni-MH. La cella elettrochimica è munita di elettrodo positivo (idrossido di Nichel), elettrodo negativo (elettrodo di misura) ed elettrodo di riferimento Hg/HgO, immersi in una soluzione di KOH 6M.

Le prove sono state eseguite utilizzando un elettrodo con distribuzione del materiale attivo asimmetrica rispetto al piano mediano del supporto. Tale asimmetria è stata realizzata mascherando una faccia dell'elettrodo con resina ABS per circa 0.5 dei 2.5 mm di spessore del supporto. La superficie attiva esposta alla soluzione era 1.2 cm^2 , pari a 0.4 g di fase di Laves. L'elettrodo composito asimmetrico è stato fissato orizzontalmente ad una estremità, con la parte contenente la materia attiva rivolta verso il basso. La faccia superiore dell'elettrodo è stata collegata a una bilancia mediante un'asta di acciaio. Durante la fase di carica si ha assorbimento di idrogeno il quale, collocandosi negli interstizi reticolari provoca la dilatazione della cella elementare, e di conseguenza l'espansione della lega. L'elettrodo subisce pertanto una dilatazione che tende ad incurvarlo verso l'alto provocando uno spostamento, z , della sua estremità libera. Per riportare l'elettrodo nella posizione iniziale si deve conseguentemente applicare a tale estremità una forza F . Applicando all'elettrodo in questione la teoria della trave a sbalzo [15] si ha che tale forza vale:

$$F = (3zI / L^3) \cdot E$$

dove L è la distanza dell'estremità libera dell'elettrodo dal supporto, I il momento d'inerzia della sezione trasversale dell'elettrodo stesso ed E il modulo di Young. Questo, per un materiale composito, è dato da: $E = \sum v_i E_i$, dove E_i è il modulo di Young del i -esimo costituente e v_i la sua frazione in volume. Nel caso dell'elettrodo composito, il volume della spugna di nichel, non attiva, rimane costante durante le fasi di carica e scarica. La fase di Laves, invece, assorbendo idrogeno durante la carica, aumenta di volume. La frazione in volume della fase attiva aumenta di conseguenza, facendo crescere il valore del modulo totale E dell'elettrodo. Ne consegue che, se si applica all'elettrodo una forza F' (Fig.1), abbassando con un contrappeso w' l'elettrodo stesso di una quantità z' che viene mantenuta costante durante il ciclo, un aumento in volume della fase attiva porta ad un aumento del modulo di Young e quindi ad una variazione della forza F letta sulla bilancia B .

Prove eseguite su vari materiali elettrodici quali ossido di nichel, Fe, leghe tipo AB_5 hanno mostrato che, durante la carica, si misura una forza crescente che diminuisce durante la fase di scarica [16]. Nel corso della misura, durante ogni ciclo di carica e scarica, si registrano il potenziale e la forza letta sulla bilancia, in funzione del tempo. All'inizio di ogni ciclo viene stabilita la densità di corrente di carica negativa (catodica), che viene poi applicata alla cella per un tempo prestabilito. Terminata questa fase, il circuito viene aperto per alcuni minuti. Fissata quindi la densità di corrente di scarica positiva (anodica), si misura il tempo necessario perché la tensione raggiunga il valore limite di -600 mV (Hg/HgO). Nel corso della prova si aumentano gradualmente le correnti di carica e scarica, finché viene raggiunto un tempo massimo di scarica che resta costante per un determinato numero di cicli. La capacità dell'elettrodo viene determinata moltiplicando la densità di corrente di scarica (misurata in mA per g di materia attiva) per il tempo di scarica.

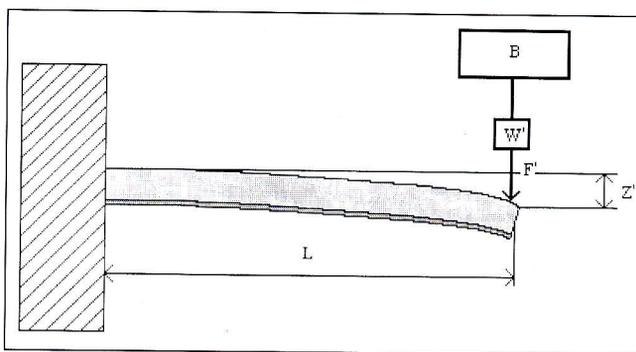


Fig. 1: Elettrodo di lavoro con dispositivo per la determinazione della spinta; per semplicità sono omissi il contro elettrodo e l'elettrodo di riferimento.

F' = forza applicata, L = lunghezza elettrodo esposto, z' = spostamento costante, w' = contrappeso, B = bilancia elettronica

Fig. 1: Working electrode with device for the measurement of the force; counter - electrode and reference - electrode are omitted for clearness.

F' = applied force, L = length of exposed electrode, z' = constant displacement, w' = counter-balance, B = electronic balance

RISULTATI

Gli spettri di diffrazione di raggi X della polvere e degli elettrodi sono mostrati in figura 2. Nel campione in polvere si osservano solamente i picchi di diffrazione relativi alla fase di Laves con struttura cubica, tipo C15. I picchi appaiono allargati a causa della riduzione della dimensione del grano e della deformazione indotta dal processo di macinazione. La dimensione dei cristalli, stimata tramite la formula di Scherrer, è di circa 80 nm [17]. Il parametro reticolare della fase di Laves risulta pari a 7.05 Å. Tale valore è leggermente inferiore rispetto al composto NiMnZr (7.07 Å [18]) a causa della presenza di V e Co come elementi sostituzionali nel reticolo cristallino.

Le polveri hanno forma irregolare con bordi affilati e non si deformano per applicazione di un carico. La compattazione della polvere produce un "verde" estremamente fragile, impossibile da manipolare senza frantumarlo. Per questo moti-

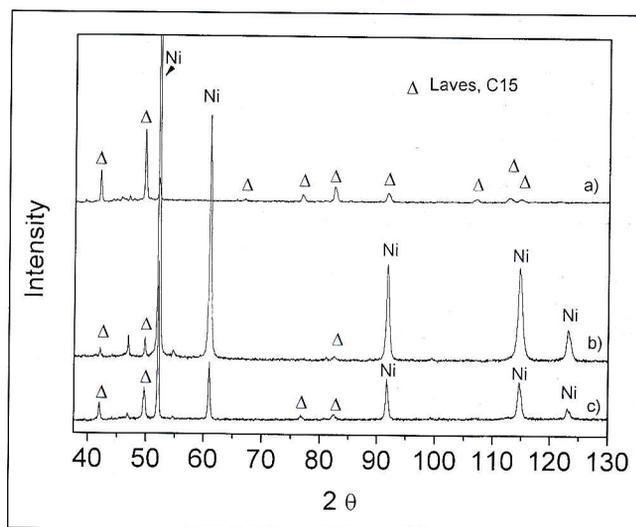


Fig. 2: Spettri di diffrazione dei raggi X della fase di Laves, dopo macinazione meccanica (a) e degli elettrodi a polvere (b) e composito (c)

Fig. 2: X - ray diffraction patterns of Laves phase after mechanical milling (a) and of powder (b) and composite (c) electrodes

Elemento	Nominale	Polvere	Elettrodo tradizionale	Elettrodo composito
V	7.0	7.0±0.6	2.6±0.6	5.6±1.6
Mn	20.0	17.0±3.2	6.4±1.6	13.6±3.6
Co	3.5	3.5±0.8	1.4±0.3	2.9±0.7
Ni	37.0	39.0±2.8	72.6±7.5	47.6±10.5
Zr	32.5	33.5±1.4	17.0±6.2	30.3±5.9

Tabella I: composizione (% atomica) dei campioni in esame, ottenuta mediante analisi EDS

Table I: chemical composition (atomic %) of samples, obtained by EDS analysis

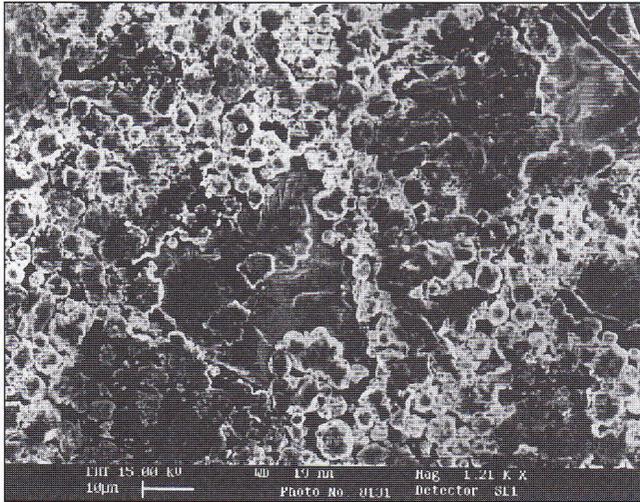


Fig. 3: Micrografia SEM dell'elettrodo a polvere ottenuto miscelando la fase di Laves con polvere di nichel nel rapporto 1:3 in peso e pressato a 525MPa. Le particelle di piccole dimensioni e forma sferoidale sono di nichel e contribuiscono in gran parte alla superficie esposta dell'elettrodo

Fig. 3: SEM micrograph of powder electrode with Laves/Ni weight ratio 1:3, compacted at 525 MPa. Small and spherical Ni particles contribute mainly to the sample surface

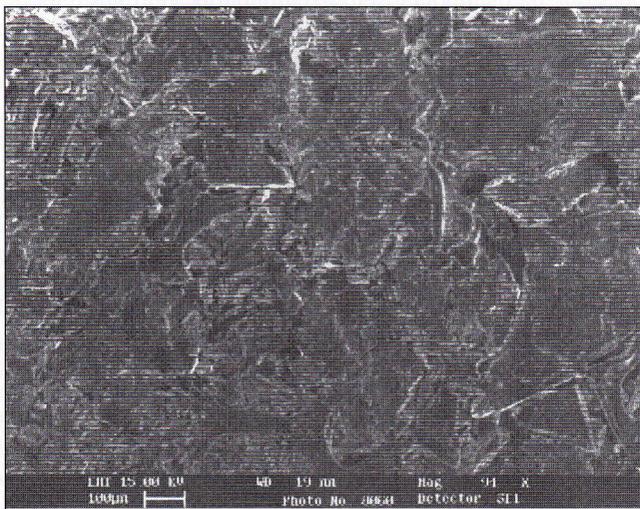


Fig. 4: Micrografia SEM dell'elettrodo composito (parte centrale). Sono visibili alcune maglie della spugna in Ni.

Fig. 4: SEM micrograph of composite electrode (central zone). Some meshes of the nickel sponge are observable

vo, la preparazione di un elettrodo a polvere, ottenuto per compattazione a freddo, ha imposto l'utilizzo del Ni come legante.

L'analisi EDS, effettuata sui vari campioni, ha permesso di verificare la composizione (% atomica) dei medesimi. I dati sono raccolti in tabella I. La polvere di fase attiva ha una composizione molto vicina a quella nominale e non sono state rilevate tracce evidenti d'inquinamento della polvere da altri metalli durante il processo di macinazione.

In figura 3 è riportata una micrografia SEM dell'elettrodo tradizionale. Il campione appare molto poroso. Mediante un'analisi dell'immagine SEM mostrata in fig.3 è stato stimato un grado di porosità pari al 30%. I grani della fase attiva, più grandi, vengono mascherati in superficie da quelli più piccoli del Ni e risultano concentrati all'interno del pressato. Tale osservazione giustifica il dato diffrattometrico riportato in fig.2. Lo spettro di diffrazione infatti mostra quasi esclusivamente il segnale del Nichel, pur avendo in questo campione oltre il 60% in peso di fase di Laves. La composizione dell'elettrodo tradizionale è molto più ricca in Nichel di quanto prevedibile sulla base del rapporto Ni/fase attiva in miscela. Il dato EDS (tabella I) conferma le caratterizzazioni XRD e SEM: le particelle di Ni, durante la fase di carica dello stampo, tendono a fluire facilmente e a localizzarsi in prossimità dei punzoni. Il risultato, dopo pressatura, è un elettrodo con un primo strato superficiale formato in prevalenza da particelle di Ni consolidate.

In figura 4 è mostrato un dettaglio dell'elettrodo composito; l'aspetto del campione è un mosaico di piastre incastrate, originate dalla deformazione delle particelle più grandi per effetto del carico applicato. Il grado di porosità dell'elettrodo è, in questo caso, pari al 21%. Le particelle piccole si collocano all'interno della maglia di Nichel, che in alcuni punti affiora in superficie. La struttura, apparentemente rigida e fragile, consente invece una notevole flessione dell'elettrodo, senza distacco di materiale. La diffrazione dei raggi X mostra unicamente i picchi di diffrazione caratteristici del Ni e della fase di Laves. In questo caso la percentuale di Ni risulta inferiore rispetto all'elettrodo tradizionale. Nel caso dell'elettrodo composito, le forti oscillazioni della composizione indicate in tabella I sono legate alla presenza della spugna di Nichel, le cui maglie affiorano localmente in superficie. Il valore medio del Ni, 47.6% contro il 37 % nominale, è dato dalla somma di tre contributi: il metallo presente nella lega, la polvere INCO 210 utilizzata come legante ed il Ni della spugna. La concentrazione degli elementi caratteristici della fase di Laves risulta superiore rispetto a quella riscontrata per l'elettrodo tradizionale, indicando una maggiore omogeneità della distribuzione della fase attiva nell'elettrodo composito.

Inizialmente le prove elettrochimiche sono state condotte su elettrodi tradizionali; i campioni utilizzati non hanno, tuttavia, retto la fase di carica, disgregandosi nell'arco di breve tempo. Il fenomeno è imputabile all'effetto meccanico sull'elettrodo dovuto all'espansione del reticolo cristallino. La tecnica di compattazione delle polveri, utilizzando il Ni come legante, si è rivelata inadatta alla preparazione di elettrodi; la presenza del Ni non è sufficiente a contenere la variazione di volume connessa all'assorbimento d'idrogeno. Le prove sono state, pertanto, ripetute su elettrodi compositi, che hanno sopportato i cicli di carica e scarica senza distacco apprezzabile di materiale.

Nel primo ciclo è stata applicata una corrente di carica di -5mA per un tempo di 30 minuti. La spinta dell'elettrodo causata dalla sua deformazione ha raggiunto un valore di 10 grammi. Nella fase di scarica è stata fissata una corrente di 1mA ed il valore limite del potenziale è stato raggiunto in soli tre minuti. L'elettrodo composito ha pertanto evidenziato, nel corso del primo ciclo, una capacità estremamente bassa (0.1 mAh/g), suggerendo la necessità di una serie di

cicli di attivazione. Questi sono stati eseguiti mantenendo una corrente di carica costante (-5mA) per 30 minuti seguita da una scarica con corrente pari a 0.5 mA fino al raggiungimento del valore limite del potenziale. Dopo una serie di circa 6 cicli, il tempo di scarica ha raggiunto un valore massimo di 1 ora, indicando un notevole incremento nella capacità dell'elettrodo (1.2 mAh/g). I cicli di attivazione successivi hanno richiesto un tempo di carica di soli 15 minuti ed hanno portato ad una capacità di circa 1.9 mAh/g. Si è allora proceduto ad una serie di cicli incrementando progressivamente la corrente di carica e scarica fino ad un massimo di 30 mA. Durante questi cicli la spinta dell'elettrodo è aumentata in modo regolare fino a raggiungere un valore massimo. Dopo un certo numero di cicli la corrente di carica è stata mantenuta costante a -30 mA per un periodo di 4 h, durante il quale l'assorbimento di idrogeno da parte dell'elettrodo ha raggiunto la saturazione, fenomeno evidenziato dalla costanza della spinta, una volta raggiunto il massimo. Nella fase di scarica la corrente applicata è stata mantenuta a 30 mA e la scarica stessa ha avuto una durata di circa 4 h.

In Fig. 5 è mostrato il rapporto tra la capacità fornita in carica e la capacità ceduta in scarica, in funzione del numero di cicli; si evidenzia come l'elettrodo richiede circa 40 cicli di attivazione, per acquistare la massima capacità corrispondente a resa scarica /resa carica $\cong 1$.

In Fig. 6 sono riportati gli andamenti del potenziale (curva tratteggiata) e della spinta (curva continua) rilevati durante il ciclo n°80 di carica e scarica, effettuato applicando una corrente di carica di 30 mA, corrispondenti a 75 mA/g di materia attiva. Il ciclo in figura è stato scelto per illustrare il comportamento dell'elettrodo dopo un certo tempo dall'attivazione elettrochimica e questa situazione rispecchia il funzionamento reale dell'elettrodo negativo nell'accumulatore in esercizio. Come si può osservare, in fase di carica (0 - 240 minuti) si verifica una diminuzione del potenziale, indice di assorbimento d'idrogeno. Questo subisce un brusco incremento in seguito all'apertura del circuito (fine carica). Durante la fase di scarica (240 - 480 minuti) il potenziale aumenta gradualmente fino al valore limite di -600 mV (Hg/HgO), raggiunto dopo 480 minuti, in corrispondenza del quale il ciclo ha termine. La massima capacità di accumulo del sistema risulta allora pari a 120 mAh, corrispondenti a 300 mAh/g di materia attiva. L'andamento della spinta appare regolare, con un progressivo incremento durante la carica, nella fase di assorbimento d'idrogeno, seguito da una diminuzione nella scarica. L'escursione della spinta si mantiene elevata (intorno ai 40 g) e costante per oltre 100 cicli, indicando una buona resistenza dell'elettrodo allo stress del ciclaggio.

La figura 7a mostra un elettrodo al termine dei cicli di carica - scarica, visto dalla faccia schermata (la superficie smaltata con resina epossidica, non rivolta verso l'elettrodo di riferimento, appare grigio chiaro); si noti l'incurvamento del campione, indice di forte assorbimento d'idrogeno. Per confronto è riportato in figura 7b un elettrodo non sottoposto al ciclaggio che, invece, è piano.

DISCUSSIONE

Un materiale utilizzato come elettrodo negativo nelle batterie Ni-MH deve essere caratterizzato da una buona attività elettrocatalitica, da una elevata area superficiale, da una alta diffusività dell'idrogeno all'interno del reticolo e da una forte resistenza alla corrosione. Nel caso di elettrodi del tipo AB₂, queste caratteristiche dipendono dalla combinazione di molti fattori, quali la composizione della fase di Laves [6], la presenza di seconde fasi [19], le caratteristiche microstrutturali [20] e la stabilità degli idruri [21].

La composizione della fase di Laves determina sia le carat-

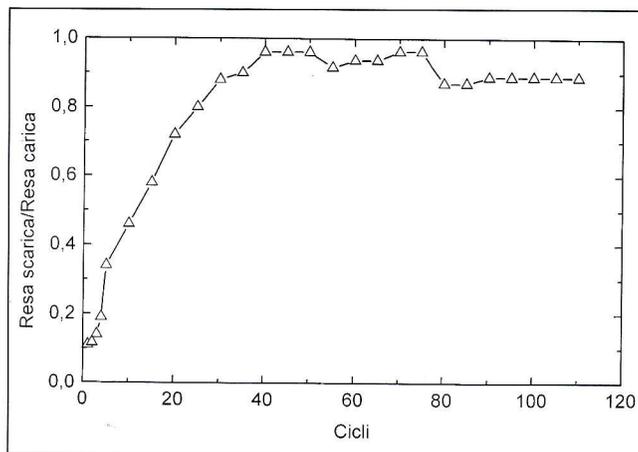


Fig. 5: Efficienza di accumulo dell'elettrodo composito in funzione del n° cicli

Fig. 5: Efficiency of electrochemical storage for the composite electrode as a function of the number of cycles

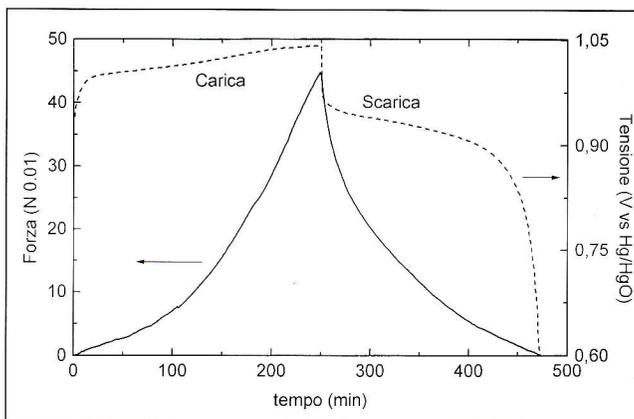


Fig. 6: Andamento del potenziale (curva tratteggiata) riferito all'elettrodo Hg/HgO e della spinta (curva continua) in funzione del tempo nel corso del ciclo di carica e scarica n°80.

Fig. 6: Potential (dashed curve) referred to Hg/HgO electrode and force (solid curve) as a function of time, during charge/discharge cycle n°80

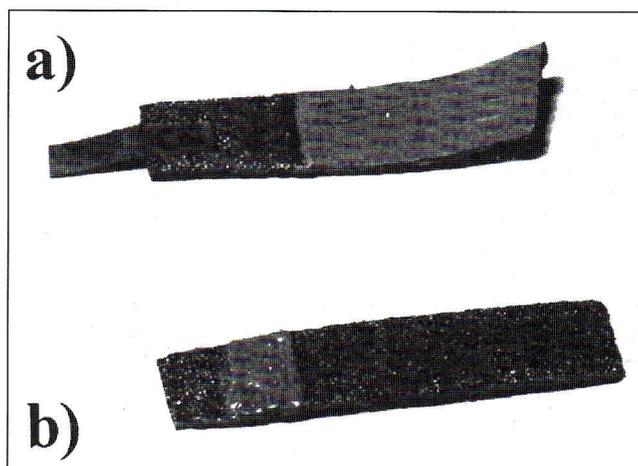


Fig. 7: Fotografia degli elettrodi compositi dopo (a) e prima (b) dei cicli di carica e scarica. I campioni, visibilmente porosi, sono mascherati da un lato con resina epossidica

Fig. 7: Picture of composite electrodes after (a) and before (b) charge and discharge cycles. One side of the porous samples is covered by epoxy resin

teristiche di attività elettrochimica della superficie che la diffusività dell'idrogeno all'interno dell'elettrodo. In particolare, è stato messo in evidenza come la capacità di carica e scarica di idrogeno da una fase di Laves tende a diminuire con l'aumentare dell'entalpia molare parziale di formazione dell'idruro [21]. Quest'ultimo parametro è legato alla differenza di elettronegatività tra l'idrogeno ed il metallo che, quando è alto, tende a stabilizzare l'idruro, limitando il processo di scarica [21].

L'aggiunta di diversi elementi modifica inoltre il volume molare della fase di Laves, con conseguenze sulle caratteristiche elettrochimiche della lega [22]. Una buona combinazione dei diversi effetti descritti si osserva nella lega considerata per questo lavoro, $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$, che mostra una elevata capacità di carica e scarica [21].

A causa della variazione di volume dovuta all'assorbimento ed al desorbimento di idrogeno, la sola fase di Laves appare meccanicamente instabile [23]. Per questo gli elettrodi sono stati preparati aggiungendo polvere di Ni, che risulta particolarmente efficace nel promuovere una elevata capacità di carica [24]. Tale effetto diventa ancora superiore quando i due componenti sono intimamente miscelati in seguito ad un trattamento di alligazione meccanica [25].

La capacità di carica e di scarica tende ad aumentare dopo i primi cicli, in seguito ad un processo di attivazione. Il materiale attivo, utilizzato per la preparazione degli elettrodi, è solitamente ricoperto da uno strato d'ossido passivante che ostacola le reazioni di trasferimento di carica alla base dell'adsorbimento di idrogeno. Solitamente lo strato d'ossido è rimosso mediante una serie preventiva di cicli di carica e scarica, che porta ad un incremento della capacità [24]. La necessità di scaricare, inizialmente, a correnti basse è imputabile ad un fenomeno d'isteresi connesso all'assorbimento d'idrogeno. Se il materiale attivo non riesce a desorbire completamente l'idrogeno assorbito durante la scarica, ne assorbirà di meno durante la successiva fase di carica. Correnti alte di scarica implicano, in fase di attivazione, un'alta velocità di desorbimento e quindi una scarica breve; poiché l'utilità del materiale è consentire tempi di scarica lunghi (e quindi alta efficienza) è bene che il desorbimento avvenga lentamente (correnti applicate basse). Dopo un elevato numero di cicli di carica e scarica, si osserva spesso un degrado delle proprietà dell'elettrodo [10,24]. Questo fenomeno è generalmente associato a processi di corrosione che avvengono alla superficie dell'elettrodo e che comportano una sostanziale modifica delle caratteristiche composizionali e microstrutturali del materiale attivo. Nel caso della lega $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$, la capacità di carica e scarica si è mantenuta elevata anche dopo più di 100 cicli. Infatti le fasi di Laves tipo C15 risultano particolarmente resistenti alla corrosione in ambiente alcalino [10]. In particolare, la presenza di una piccola quantità di Co in lega sembra ottimizzare le condizioni di attivazione e di stabilità della fase di Laves. Un'alternativa alla laboriosa attivazione elettrochimica è rappresentata dal trattamento con opportuni reagenti chimici, come l'acido fluoridrico [12] o il KOH a caldo [26]. A seguito di tali trattamenti, la fase di Laves $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$ mostra una discreta attività elettrochimica [23]. Il pretrattamento con HF porta infatti alla dissoluzione dello strato di ossido di zirconio presente sulla superficie, grazie alla formazione di ioni complessi stabili in soluzione [12]. Di conseguenza la superficie risulta arricchita in Ni, che spesso si trova finemente suddiviso (Ni-Raney) e quindi particolarmente attivo chimicamente.

CONCLUSIONI

Il sistema $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$ si è dimostrato un forte assorbitore d'idrogeno, come è evidenziato dalla notevole

flessione in fase di carica dell'elettrodo composito.

Il materiale sviluppa una capacità di scarica (300 mAh/g) confrontabile con quelle delle migliori leghe commerciali tipo AB_5 ; il risultato ottenuto è molto interessante per l'applicazione pratica in accumulatori Ni-MH.

La preparazione di un elettrodo a polvere con il materiale in esame ha richiesto accorgimenti particolari: deposizione della fase attiva, polverizzata, all'interno di una spugna in Nichel e pressatura del campione. Questo metodo preparativo consente, evidentemente, di contenere gli effetti meccanici sull'elettrodo dovuti all'assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Il problema principale di questa lega, e delle fasi di Laves in generale, è l'elevato numero di cicli carica/scarica necessari per attivare il materiale; ciò è dovuto alla presenza di un film d'ossido passivante, che ostacola le reazioni di trasferimento di carica alla base del processo di adsorbimento di idrogeno, rendendo di conseguenza difficoltoso il successivo assorbimento dell'idrogeno stesso.

Infine, la capacità di scarica si mantiene pressoché costante, anche dopo un centinaio di cicli; questo fatto, non comune in letteratura, indica una notevole efficienza di accumulo del materiale testato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. R. Ovshinsky, M. A. Fetcenko, J. Ross, *Science*, 260, (1993), 176
- [2] B. M. Barnett, E. Dowgiall, G. Halpert, Y. Matsuda, *Proceedings of the Symposium on New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors*, The Electrochemical Society Inc., Pennington, N. J., (1993), 122
- [3] J. H. N. Van Vucht, *Philips Res. Reports*, 25, (1970), 133
- [4] Gary Sandrock, *Intermetallic Hydrides - History and Applications*, The Electrochemical Society Inc., Full Meeting, Miami Beach, Florida, October 9 - 14, (1994), Abstract n°32
- [5] A. K. Sinha, *Topologically Close - Packed Structures of Transition Metal Alloys*, Vol. 15, n°2, Pergamon Press, New York, (1972), 93
- [6] H. W. Yang, W. S. Lee, Y. Y. Wang, C. C. Wan, T. W. Cheng and K. H. Liang, *J. Mater. Res.*, 10, (1995), 1680
- [7] Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri and T. Iwaki, *J. Less-Common Met.*, 172 - 174, (1991), 1211
- [8] C. Iwakura, H. Kasuga, I. Kim, H. Inoue and M. Matsuoka, *Electrochim. Acta*, 41, (1996), 2691
- [9] A. Züttel, F. Meli, D. Chartouni, L. Schlapbach, F. Lichtenberg and B. Friedrich, *J. Alloys Comp.*, 239, (1996), 175
- [10] B. Knosp, C. Jordy, Ph. Blanchard and T. Berlureau, *J. Electrochem. Soc.*, 145, (1998), 1478
- [11] B. H. Liu and J. Y. Lee, *J. Alloys Comp.*, 255, (1997), 43
- [12] X. Gao, D. Song, Y. Zhang, Z. Zhou, W. Zhang, M. Wang and P. Shen, *J. Alloys Comp.*, 229, (1995), 268
- [13] S. Mukerjee, J. Mc Breen, J. J. Reilly, J. R. Johnson, G. Adzic, M. P. S. Kumar, W. Zang and S. Srinivasan, *Proceedings*, Vol. 94 - 27, The Electrochemical Society Inc., Pennington, N. J., (1994), 33
- [14] A. Percheron Guegan, M. Latroche, J. C. Achard, Y. Chabre, J. Bouet, *Proceedings*, Vol. 94 - 27, The Electrochemical Society Inc., Pennington, N. J., (1994), 196
- [15] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *Lectures*

on Physics, Vol.2, Addison – Wesley, Reading, MA, (1966), Section 18 - 9

[16] G. Davolio, E. Soragni e C. Fontanesi, Electrochemical Society Meeting Abstracts, (1996), Vol. 96 – 1, abs. N. 69.

[17] B. D. Cullity, Elements of X – Ray Diffraction, Addison – Wesley Publishing Company Inc., Reading, MA, (1956), 99

[18] P. Villars and L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, Vol. 3, (1985), 2719

[19] J.-M. Joubert, M. Lacroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet, J. Alloys Comp., 240, (1996), 219

[20] D. Chartouni, A. Züttel, C. Nützenadel, L. Schlapbach, J. Alloys Comp., 260, (1997), 265

[21] H. Nakano, S. Wakao, J. Alloys Comp., 231, (1995), 587

[22] H. Inoue, K. Yamaoka, Y. Fukumoto, C. Iwakura, J. Electrochem. Soc., 143, (1996), 2527

[23] S. Spriano, F. Rosalbino, M. Baricco, P. V. Morra, E. Angelini, C. Antonione, J. M. Siffre and P. Marcus, Intermetallics, 8, (2000), 299

[24] A. Züttel, F. Meli, L. Schlapbach, J. Alloys Comp., 206, (1994), 31

[25] M. Jurczyk, W. Rajewski, W. Majchrzycki, G. Wojcik, J. Alloys Comp., 274, (1998), 299

[26] A. Züttel, F. Meli, L. Schlapbach, J. Alloys Comp., 209, (1994), 99

A B S T R A C T

EVALUATION OF $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$ LAVES-PHASE AS ELECTRODE MATERIAL IN METAL HYDRIDE BATTERIES

The use of hydrogen storage alloys as negative electrodes for secondary batteries has been intensively studied in recent years. The Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) batteries consist of a positive electrode of $Ni(OH)_2$ and a negative electrode, made of an alloy with a strong tendency to charge and discharge hydrogen. Intermetallic AB_5 compounds, La-Ni5-type, are able to charge a huge amount of hydrogen, but they tend to form stable hydrides, so that the discharge is difficult. More recently, AB_2 Laves-phases have been proposed as negative electrodes. They are characterised by a very compacted structure, which can be obtained when a suitable ratio between the radii of components is reached. These compounds are known to form cubic (C15) and hexagonal (C14 and C36) crystalline lattices. Hydrogen is absorbed in tetragonal interstices and induces a lattice expansion. Zr-Ni₂-based intermetallic compounds have shown high absorption/desorption capacity and have been already used for commercial products.

The aim of this paper is to study the electrochemical properties of the $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$ Laves-phase. The master alloy was prepared by arc melting pure components and then it was crushed by milling. The electrodes have been prepared pressing the Laves-phase with Ni powder. In order to improve the mechanical properties, a composite electrode was prepared pressing the powders inside a Ni sponge. The structure of the electrodes was analysed by X-ray diffraction (XRD). The microstructure was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM), equipped with EDS for compositional analysis. The electrochemical properties of the alloy we-

re determined in 6M KOH solution. During the charge-discharge cycles, the hydrogen absorption and desorption was observed following the volume expansion of the material, through the measurement of the force necessary to maintain the electrode in a fixed position (fig. 1).

The XRD patterns of the Laves phase and of the electrodes are shown in fig. 2. The Laves phase is cubic (C15), with a lattice constant of 7.05 Å. An average crystallite size of 80 nm has been estimated from a Scherrer analysis of the peak broadening. From the SEM images (figs. 3 and 4) and from the EDS analysis (table I), it appears clear that, in the composite electrodes, the Laves-phase is surrounded by the nickel powder.

The first cycles of absorption and desorption of hydrogen have shown a very low capacity. The electrode need about 40 cycles to become active, as shown in fig. 5, where the ratio between the absorption and desorption capacity is shown as a function of the number of cycles. It can be observed that, after activation, the capacity of the electrode remains quite stable. As an example, the potential (dashed curve) referred to Hg/HgO electrode and the force (solid curve) are shown in fig. 6 as a function of time, during charge/discharge cycle n°80. The charging current was 30 mA, corresponding to 75 mA per gram of active material. The maximum capacity of the composite electrode turns out around 300 mAh/g, a value higher than that of commercial material. The electrode remains mechanically stable after several working cycles, as shown in fig. 7. In conclusion, it was observed that the $Zr(Ni_{0.55}Mn_{0.30}V_{0.10}Co_{0.05})_{2.1}$ Laves-phase is an active material for the absorption and desorption of hydrogen and it is a good candidate as a material for negative electrodes for secondary batteries.