بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان‌نامه دکتری در رشته فیزیک (حالت جامد)

عنوان پایان‌نامه

مکانیزم و تعیین گرمای تشکیل و جدایی هیدروژن هیدریدهای فلزی (آنتالپی و آنتروپی) در مواد آلیاژی ذخیره‌ی هیدروژن AB_2 و AB_5

استاد راهنـــما:

دکتـــر هـــادی عربـــی

استاد مشـــاور:

دکتـــر فائز پـــورآریـــن

نگـــارش:

سید مجتبی علوی‌صدر (زارعی)

شهریور ماه ۱۳۹۳

تقدیم

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی من است:

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پرمهر پدرم، به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان پر مهر مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی کران مهربانی‌تان را سپاس توانم بگویم. امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شماست. بوسه بر دستان پرمهرتان

سپاسگزاری

شکر و سپاس بر پروردگاری که توجه و عنایت او، بهترین نعمت برای تمام مخلوقات است. آن مربی بزرگی که علم و دانش او به کلیه‌ی موجودات عالم احاطه و سلطه دارد و درخور ستایش و حمد است. پروردگاری که هزاران نعمت بی‌پایان را بر بندگانش ارزانی داشته است.

از محبت و بذل بی‌شائبه‌ی استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر هادی عربی که در تمامی مراحل انجام این پایان نامه، راهنمایی‌ام نمودند تا در سایه‌ی حمایت‌های ایشان، تلاش‌هایم به‌ثمر نشیند، تشکر و قدردانی می‌نمایم و برای ایشان آرزوی توفیق روزافزون و سلامت، از خداوند منان خواستارم.

از استاد مشاور گرانقدرم جناب آقای دکتر فائز پورآرین تشکر ویژه می‌کنم که انجام این پروژه بدون راهنمایی‌های ایشان ممکن نبود.

از اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر شعبان‌رضا قربانی، سرکار خانم دکتر سیده‌مهری حمیدی سنگ‌دهی و سرکار خانم دکتر سوسن صادقی که در تصحیح و داوری این پایان‌نامه قبول زحمت نمودند و جناب آقای دکتر غلامرضا مکتب‌داران نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی، سپاسگزاری می‌کنم.

از خانواده‌ی عزیزم که در طول دوران تحصیل یاور، مشوق و مایه‌ی دلگرمی من بودند، سپاسگزارم.

تقدیر و سپاس از همکار ارجمندم، جناب آقای رضا سرحـدی به‌خاطر مساعدت و کمک‌های بی‌دریغ‌اش را بر خود لازم می‌دانم. همچنین از همکاران محترم در آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی دانشگاه بیرجند به‌ویژه آقایان مجتبی کمـیلی، رضا مردانـی، ابراهیم روحـانی و تمامی دوستان خوبم که در این مدت با اینجانب همکاری داشتند، تشکر و قدردانی می‌نمایم و توفیق و سربلندی‌شان را از خداوند متعال آرزومندم.

همچنین از سازمان انرژی‌های نو ایران (سانا)، جهت حمایت مالی از این پایان نامه، کمال تشکر و قدردانی به‌عمل می‌آید.

عنوان پایان‌نامه: مکانیزم و تعیین گرمای تشکیل و جدایی هیدروژن هیدریدهای فلزی (آنتالپی و آنتروپی) در مواد آلیاژی ذخیره‌ی هیدروژن AB_2 و AB_5

نگارش: سید مجتبی علوی‌صدر

چکیده

در این پایان‌نامه، ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژی و مغناطیسی آلیاژ هیدریدی $La_{.51}Ce_{.03}Nd_{.37}Pr_{.09}Ni_{4.22}Co_{.48}Mn_{.15}Al_{.15}$، قبل و بعد از انجام چندین چرخه‌ی جذب و واجذب هیدروژن، ارائه شده است. مطالعه‌ی ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی این نمونه به‌ترتیب با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و بررسی رفتار مغناطیسی آن با استفاده از مغناطیس‌سنج با نمونه‌ی ارتعاشی (VSM) صورت پذیرفت. آلیاژ مذکور به هیدریدهای فلزی خانواده‌ی AB_5 تعلق دارد که می‌تواند برای اهداف ذخیره‌سازی هیدروژن و استفاده در باتری‌های قابل شارژ نیکل-هیدرید فلزی (Ni-MH) مورد استفاده قرار بگیرد. به‌منظور مطالعه‌ی خواص هیدروژنی این آلیاژ، ابتدا سامانه‌ی سیورت توسط مولف و همکارانش در گروه فیزیک دانشگاه بیرجند ساخته شد. پس از اطمینان از درستی و اعتبار این سامانه، رفتارهای هیدروژنی این آلیاژ شامل اندازه‌گیری منحنی‌های فشار-ترکیب-دما و سینتیک واکنش‌های هیدریدی در دماهای کاری مختلف، آنتالپی و آنتروپی تشکیل و جدایی هیدروژن به‌صورت تجربی مطالعه شدند. نتایج بدست آمده شامل مقادیر فشارهای فلاتی، ظرفیت جذب هیدروژنی و آنتالپی واکنش جذب و واجذب هیدروژن نشان می‌دهند که این آلیاژ می‌تواند گزینه مناسبی برای اهداف ذخیره‌سازی هیدروژن باشد.
همچنین به‌منظور بررسی اثر جذب هیدروژن بر روی خواص فیزیکی یک آلیاژ نوعی از این خانواده، ساختار بلوری، الکترونی و گرمای تشکیل آلیاژ $LaNi_5$ و هیدرید آن ($LaNi_5H_7$)، با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی (کد محاسباتی WIEN2k)، به‌صورت نظری مطالعه شدند.

واژگان کلیدی: هیدریدهای فلزی، منحنی فشار-ترکیب-دما، سینتیک واکنش، آنتالپی و آنتروپی، کد WIEN2k

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

مقدمه ۱

فصل ۱- هیدروژن، روش‌های ذخیره‌سازی و اندازه‌گیری جذب آن در مواد ۳

۱-۱- مقدمه ۴

۱-۲- ضرورت استفاده از انرژی‌های نو ۴

۱-۳- انرژی‌های تجدیدپذیر ۹

۱-۴- هیدروژن و جامعه هیدروژنی ۱۱

۱-۵- روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن و مشکلات پیشروی آن ۱۲

۱-۵-۱- ذخیره‌ی هیدروژن به‌صورت مایع ۱۲

۱-۵-۲- ذخیره‌ی هیدروژن به‌صورت گاز تحت فشار ۱۳

۱-۵-۳- ذخیره‌ی هیدروژن به‌صورت حالت جامد ۱۴

۱-۵-۳-۱- مواد میکرومتخلخل ۱۵

الف) انواع کربن‌ها ۱۶

ب) زئولیت‌ها ۱۸

پ) ساختارهای فلزی-آلی ۱۸

۱-۵-۳-۲- هیدریدهای بین‌جایگاهی ۱۹

الف) ترکیبات بین‌فلزی ۲۰

ترکیبات AB_5 ..... ۲۰

ترکیبات AB_2 ..... ۲۱

ترکیبات AB ۲۲

ب) آلیاژهای محلول جامد ۲۳

۱-۵-۳-۳- هیدریدهای کمپلکس ۲۳

۱-۶- روش‌های اندازه‌گیری جذب گاز ۲۴

۱-۶-۱- روش حجمی ۲۵
۱-۶-۲- روش جرمی ۲۹
۱-۶-۳- روش واجذب حرارتی ۳۱
۱-۷- عملیات گاز زدایی از نمونه ۳۲
۱-۸- فرآیند فعالسازی ۳۲

فصل ۲- ساز و کار بر همکنش هیدروژن با فلزات و آلیاژها و تعیین گرمای تشکیل و جدایی هیدروژن ۳۵

۲-۱- مقدمه ۳۶
۲-۲- برهمکنش هیدروژن با فلزات و آلیاژها : ساز و کار واکنش ۳۶
۲-۳- سینتیک واکنش ۴۲
۲-۳-۱- مدل پخش جندر (JD) ۴۴
۲-۳-۲- مدل جانسون-مهل-آورامی (JMA) ۴۵
۲-۳-۳- مدل چو ۴۷
۲-۴- محاسبه‌ی انرژی فعالسازی واکنش ۴۸
۲-۵- منحنی‌های فشار-ترکیب-دما و تعیین گرمای تشکیل و جدایی هیدروژن ۴۸
۲-۵-۱- ظرفیت ذخیره‌ی جرمی ۵۵
۲-۵-۲- ظرفیت ذخیره‌ی برگشت پذیر ۵۵
۲-۵-۳- پسماند ۵۶
۲-۵-۴- فاکتور پسماند ۵۷
۲-۵-۵- اتلاف پسماند ۵۷
۲-۵-۶- شیب ناحیه‌ی فلاتی ۵۷
۲-۵-۷- آنتالپی و آنتروپی شکل‌گیری/تفکیک هیدرید ۵۸
۲-۶- ملاک‌های انتخاب یک هیدرید فلزی جهت استفاده کاربردی ۶۱

فصل ۳- مروری بر تحقیقات انجام شده ۶۳

۳-۱- مقدمه ۶۴
۳-۲- ساخت آلیاژها ۶۴
۳-۳- ترکیبات RM_5 ..... ۶۶
۳-۳-۱- ترکیبات $LaNi_x$ (۵، ۴/۵، ۴، ۳/۵ = x) ۶۶
۳-۳-۲- ترکیب $LaNi_5$ و اثر جانشینی در مکان Ni ۶۷

۳-۳-۳- ترکیبات RNi_5 (R=La, Ce, Nd, Pr, Sm) ۷۲
۳-۳-۴- ترکیبات $MmNi_5$ و اثرات جانشینی عناصر مختلف ۷۵

فصل ۴- ساخت، اندازه‌گیری و مشخصه‌یابی‌های مختلف $MmNi_{4/22}Co_{.48}Mn_{.15}Al_{.15}$... ۸۶

۴-۱- مقدمه ۸۷
۴-۲- اجزا سامانه‌ی سیورت ساخته شده ۸۷
۴-۳- درجه‌بندی کوره‌ی حرارتی ۹۵
۴-۴- آزمون نشتیابی سامانه ۹۶
۴-۵- پاکسازی سامانه و ایجاد اتمسفر خنثی ۹۶
۴-۶- تعیین حجم اجزا درگیر ۹۷
۴-۷- بارگذاری نمونه در راکتور ۹۷
۴-۸- ساخت نمونه ۹۸
۴-۹- مشخصه‌یابی‌های نمونه قبل از هیدروژن‌دهی ۹۹
۴-۹-۱- بررسی مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری نمونه حجمی ۱۰۰
۴-۹-۲- تحلیل ساختاری قبل از هیدروژن‌دهی ۱۰۲
۴-۹-۳- اندازه‌گیری خواص مغناطیسی ۱۰۴
۴-۱۰- مشخصه‌یابی‌های هیدروژنی ۱۰۶
۴-۱۰-۱- بررسی مورفولوژی سطح شمش آلیاژ ۱۰۶
۴-۱۰-۲- عملیات گاززدایی و فعالسازی نمونه ۱۰۷
۴-۱۰-۳- منحنی‌های ترکیب-فشار-دما (PCT) ۱۰۹
۴-۱۰-۴- سینتیک واکنش جذب هیدروژن ۱۱۲
۴-۱۱- مشخصه‌یابی نمونه بعد از هیدروژن‌دهی ۱۱۸
۴-۱۱-۱- تحلیل ساختاری بعد از هیدروژن‌دهی ۱۱۸
۴-۱۱-۲- بررسی مورفولوژی سطح ۱۱۹
۴-۱۱-۳- اندازه‌گیری خواص مغناطیسی ۱۲۱

فصل ۵- بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیب $LaNi_5$ و هیدرید آن با روش محاسباتی ۱۲۳

۵-۱- مقدمه ۱۲۴
۵-۲- ترکیب $LaNi_5$ ۱۲۴
۵-۲-۱- مطالعه‌ی ساختار بلوری ترکیب $LaNi_5$ ۱۲۴

۵-۲-۲- مطالعه‌ی ساختار الکترونی و نواری ترکیب $LaNi_5$ ۱۲۸
۵-۳- ترکیب $LaNi_5H_7$ ۱۳۲
۵-۳-۱- مطالعه‌ی ساختار بلوری ترکیب $LaNi_5H_7$ ۱۳۲
۵-۳-۲- مطالعه‌ی ساختار الکترونی و نواری ترکیب $LaNi_5H_7$ ۱۳۹
فصل ۶- نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۴۲
۶-۱- نتیجه‌گیری ۱۴۳
۶-۲- پیشنهادات ۱۴۴
فهرست منابع ۱۴۶

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱. نمودار میزان مصرف انرژی در جهان در طی سالهای مختلف ۵

شکل ۱-۲. جمعیت جهان از گذشته نه چندان دور تا آینده‌ی نزدیک ۵

شکل ۱-۳. کاهش منابع سوخت‌های فسیلی شامل زغال‌سنگ، گاز و نفت در قرن حاضر ۶

شکل ۱-۴. میزان افزایش انتشار گاز CO_2 در طی سال‌های مختلف ۷

شکل ۱-۵. شکل‌گیری باران اسیدی ۷

شکل ۱-۶. میزان انتشار گاز دی اکسید سولفور ۸

شکل ۱-۷. نموداری از درصد استفاده از منابع انرژی مختلف. ۸

شکل ۱-۸. برش مقطعی از یک مخزن نگهداری هیدروژن مایع ۱۳

شکل ۱-۹. ایزوترم‌های جذب (+) و واجذب (×) هیدروژن برای زئولیت Na-X در دماهای مختلف..... ۱۶

شکل ۱-۱۰. تصویری از نانولوله کربنی تک جداره و چندجداره..... ۱۷

شکل ۱-۱۱. طرح‌وارهای از سامانه مورد استفاده در روش فشارسنجی ۲۶

شکل ۱-۱۲. تغییرات فاکتور تراکم پذیری گاز هیدروژن بر حسب فشار در دماهای مختلف..... ۲۹

شکل ۱-۱۳. طرح‌وارهای از سامانه اندازه‌گیری جذب به روش جرمی..... ۳۰

شکل ۲-۱. مراحل مختلف جذب هیدروژن توسط یک نمونه..... ۳۷

شکل ۲-۲. مراحل مختلف درگیر در فرایند هیدروژن‌دهی ۳۷

شکل ۲-۳. طرح وارهای از گذار فازی در هیدریدهای فلزی ۳۸

شکل ۲-۴. نمایی از جذب فیزیکی مولکول‌های گاز هیدروژن توسط یک نمونه..... ۳۹

شکل ۲-۵. تصویری از برهمکنش هیدروژن مولکولی با یک فلز..... ۳۹

شکل ۲-۶. نمودار انرژی پتانسیل یک بعدی برهمکنش مولکول هیدروژن و سطح فلز ۴۰
شکل ۲-۷. تراز انرژی اوربیتال مولکولی هیدروژن ۴۱
شکل ۲-۸. مکان‌های بین‌جایگاهی ۸ وجهی (O) و ۴ وجهی (T) در شبکه fcc، hcp و bcc ۴۲
شکل ۲-۹. سینتیک واکنش هیدریدی برای آلیاژ $MmNi_{۴/۹۱}Sn_{۰/۱۵}$ در دماهای مختلف ۴۳
شکل ۲-۱۰. تغییرات پارامتر JD بر حسب زمان برای آلیاژ $MmNi_{۴/۹۱}Sn_{۰/۱۵}$ در دماهای مختلف ۴۵
شکل ۲-۱۱. تغییرات $\ln[-\ln(1-f(t))]$ بر حسب *ln(t)* برای $MmNi_{۴/۹۱}Sn_{۰/۱۵}$ در دماهای مختلف ۴۶
شکل ۲-۱۲. تغییرات $-\ln(1-f)$ بر حسب زمان برای آلیاژ $MmNi_{۴/۹۱}Sn_{۰/۱۵}$ در دماهای مختلف ۴۶
شکل ۲-۱۳. تغییرات کسر واکنش *f(t)* بر حسب زمان برای واکنش هیدریدی آلیاژ $LaNi_{۰/۷}Al_{۰/۳}$ ۴۷
شکل ۲-۱۴. منحنی PCT ایده‌آل نوعی یک نمونه جاذب هیدروژن ۴۹
شکل ۲-۱۵. گرمای محلول هیدروژن برخی فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و فلزات واسطه ۵۱
شکل ۲-۱۶. منحنی‌های PCT که دارای چندین ناحیه‌ی فلاتی و فاقد ناحیه‌ی فلاتی می‌باشند ۵۳
شکل ۲-۱۷. حلقه پسماند PCT نوعی هیدریدهای فلزی در یک دمای معین ۵۴
شکل ۲-۱۸. منحنی PCT نوعی هیدریدهای فلزی و اثر دما ۵۴
شکل ۲-۱۹. منحنی PCT جذب هیدروژن برای یک ورقه Pd در دماهای مختلف ۵۶
شکل ۲-۲۰. منحنی PCT برای یک هیدرید غیر ایده‌آل یا واقعی ۵۸
شکل ۲-۲۱. نمودار ونت‌هاف و منحنی PCT نوعی هیدریدهای فلزی ۵۹
شکل ۲-۲۲. نمودارهای ونت‌هاف برخی هیدریدها ۶۰
شکل ۳-۱. منحنی PCT برای ترکیبات $LaNi_x$ ۶۷
شکل ۳-۲. منحنی PCT جذب و واجذب هیدروژن برای سیستم $LaNi_{۵-x}Al_x$-H ۶۸
شکل ۳-۳. منحنی PCT جذب و واجذب هیدروژن برای سیستم $LaNi_{۵-x}Mn_x$-H ۶۹
شکل ۳-۴. منحنی PCT واجذب هیدروژن در دمای ۴۰ °C برای ترکیب $LaNi_{۵-x}Co_x$ ۷۰
شکل ۳-۵. منحنی PCT واجذب هیدروژن در دمای ۴۰ °C برای ترکیب $LaNi_{۵-x}Co_{۵x}$ ۷۱
شکل ۳-۶. تغییرات فشار فلاتی واجذب هیدروژن برای ترکیبات مختلف بر پایه $LaNi_۵$ ۷۱
شکل ۳-۷. تغییرات فشار فلاتی واجذب هیدروژن ترکیبات مختلف بر پایه $LaNi_۵$ ۷۲

شکل ۳-۸. منحنی PCT ترکیبات RNi_5 ..... ۷۳
شکل ۳-۹. تغییرات فشارهای فلاتی ترکیبات RNi_5 بر حسب حجم شبکه و نمودار ونت هاف ۷۴
شکل ۳-۱۰. رابطه بین آنتالپی واجذب هیدروژن و عدد اتمی ۷۴
شکل ۳-۱۱. تغییرات کسر واکنش با دما برای واکنش جذب و واجذب در دمای ۲۵ °C ۷۵
شکل ۳-۱۲. نمودار PCT واجذب ترکیبات $MmNi_{5-y}Al_y$ در دمای ۲۵ °C ۷۶
شکل ۳-۱۳. نمودار PCT جذب و واجذب ترکیبات $MmNi_{5-y}Mn_y$ در دمای ۲۵ °C ۷۷
شکل ۳-۱۴. منحنی PCT ترکیبات $MmNi_{4/3-x}Co_xMn_{./33}Al_{./4}$ در دمای ۶۰ °C ۷۸
شکل ۳-۱۵. منحنی‌های PCT ترکیب $MmNi_{3/55}Co_{./75}Mn_{./4}Al_{./3}$ در دماهای مختلف ۷۸
شکل ۳-۱۶. منحنی PCT جذب و واجذب هیدروژن آلیاژها ۷۹
شکل ۳-۱۷. منحنی PCT جذب و منحنی تغییرات M/H بر حسب تعداد چرخه‌های فعالسازی ۸۰
شکل ۳-۱۸. منحنی PCT نمونه‌های بازپخت نشده و بازپخت شده ۸۱
شکل ۳-۱۹. ریزساختارآلیاژ $MmNi_{3/6}Co_{./85}Mn_{./4}Al_{./15}$ بازپخت نشده ۸۲
شکل ۳-۲۰. ریزساختارآلیاژ $MmNi_{3/6}Co_{./85}Mn_{./4}Al_{./15}$ تحت عملیات حرارتی ۸۲
شکل ۳-۲۱. منحنی‌های PCT آلیاژ $MmNi_{3/6}Co_{./85}Mn_{./4}Al_{./15}$ ۸۳
شکل ۳-۲۲. منحنی‌های PCT آلیاژ $MmNi_{4/6}Fe_{./4}$ ۸۴
شکل ۴-۱. تصویر کوره الکتریکی مورد استفاده در سیستم ۸۸
شکل ۴-۲. تصویر راکتور طراحی شده ۸۹
شکل ۴-۳. نمایی از اتصالات T شکل، ۴ راه و زانویی ۹۰
شکل ۴-۴. نمایی از شیر توپی ۱/۴ اینچ ۹۰
شکل ۴-۵. نمایی از شیر سوزنی ۱/۴ اینچ ۹۰
شکل ۴-۶. تصویر فیلتر میکرونی ۹۱
شکل ۴-۷. نمایی از ورودی چند راهه ۹۱
شکل ۴-۸. نمایی از شیر یک طرفه ۹۲
شکل ۴-۹. نمایی از مبدل‌های فشار به‌کار رفته ۹۲

شکل ۴-۱۰. نمایی از نمایشگر دیجیتال. ۹۲
شکل ۴-۱۱. نمایی از سیلندر مرجع HP و سیلندر LP مورد استفاده. ۹۳
شکل ۴-۱۲. نقشه‌ی سامانه‌ی سیورت طراحی شده در دانشگاه بیرجند. ۹۴
شکل ۴-۱۳. نمای جلویی سامانه‌ی سیورت ساخته شده برای اندازه‌گیری جذب و واجذب هیدروژن ۹۴
شکل ۴-۱۴. نمای پشتی سامانه‌ی سیورت ساخته شده برای جذب و واجذب هیدروژن. ۹۵
شکل ۴-۱۵. تصویر گلاوباکس مورد استفاده. ۹۸
شکل ۴-۱۶. تصویری از شمش آلیاژ $MmNi_{۴/۲۲}Co_{./۴۸}Mn_{./۱۵}Al_{./۱۵}$ بازپخت‌شده. ۹۹
شکل ۴-۱۷. تصویر نمونه‌ی تودهای مانت شده جهت آزمون SEM. ۱۰۰
شکل ۴-۱۸. تصویر SEM از سطح آلیاژ $MmNi_{۴/۲۲}Co_{./۴۸}Mn_{./۱۵}Al_{./۱۵}$. ۱۰۱
شکل ۴-۱۹. تصویر SEM نمونه پودری $A_۱$ ۱۰۲
شکل ۴-۲۰. الگوی پراش XRD نمونه‌ی پودری $A_۱$ قبل از هیدروژن‌دهی. ۱۰۳
شکل ۴-۲۱. منحنی M بر حسب H برای نمونه‌ی حجمی و پودر آلیاژی قبل از هیدروژن‌دهی. ۱۰۵
شکل ۴-۲۲. تصویر شمش آلیاژی خرد شده قبل از انجام چرخه‌های جذب و واجذب هیدروژنی ۱۰۷
شکل ۴-۲۳. تصویر SEM از نمونه $A_۲$ ۱۰۷
شکل ۴-۲۴. منحنی فعالسازی آلیاژ $MmNi_{۴/۲۲}Co_{./۴۸}Mn_{./۱۵}Al_{./۱۵}$ ۱۰۹
شکل ۴-۲۵. منحنی PCT جذب و واجذب هیدروژن $MmNi_{۴/۲۲}Co_{./۴۸}Mn_{./۱۵}Al_{./۱۵}$ ۱۱۰
شکل ۴-۲۶. نمودار ونت‌هاف واکنش جذب و واجذب هیدروژن $MmNi_{۴/۲۲}Co_{./۴۸}Mn_{./۱۵}Al_{./۱۵}$ ۱۱۲
شکل ۴-۲۷. اثر فشار اعمالی بر روی ظرفیت جذب هیدروژنی آلیاژ مورد مطالعه در دمای ۴۰ °C. ۱۱۳
شکل ۴-۲۸. منحنی‌های سینتیک جذب هیدروژن آلیاژ مورد مطالعه در دماهای مختلف ۱۱۴
شکل ۴-۲۹. منحنی $[1-(1-(f(t))^{1/3}]^2$ بر حسب زمان. ۱۱۵
شکل ۴-۳۰. نمودار تغییرات $-\ln(1-f)$ بر حسب t. ۱۱۶
شکل ۴-۳۱. نمودار تغییرات $-\ln[-\ln(1-f)]$ بر حسب t. ۱۱۶
شکل ۴-۳۲. نمودار آرنیوس برای مدلهای JD و JMA از آلیاژ $MmNi_{۴/۲۲}Co_{./۴۸}Mn_{./۱۵}Al_{./۱۵}$. ۱۱۷
شکل ۴-۳۳. الگوی پراش XRD نمونه پودری $A_۳$ بعد از ۳۰ چرخه جذب/واجذب هیدروژن ۱۱۸

شکل ۴-۳۴. تصویر نمونه‌ی A_3 در دو مقیاس بزرگنمایی متفاوت. ۱۲۰
شکل ۴-۳۵. تصویر SEM از نمونه‌ی A_3 در دو مقیاس بزرگنمایی مختلف. ۱۲۰
شکل ۴-۳۶. توزیع اندازه ذرات نمونه‌ی پودری A_3 به‌همراه منحنی توزیع فراوانی آن‌ها. ۱۲۱
شکل ۴-۳۷. منحنی M بر حسب H در دمای اتاق برای نمونه‌ی پودری A_3. ۱۲۱
شکل ۵-۱. ساختار بلوری ترکیب $LaNi_5$. ۱۲۵
شکل ۵-۲ تغییرات انرژی بر حسب تعداد k نقطه‌ها برای $LaNi_5$. ۱۲۶
شکل ۵-۳. تغییرات انرژی بر حسب حجم شبکه و بر حسب تغییرات c/a برای $LaNi_5$. ۱۲۷
شکل ۵-۴. تغییرات انرژی بر حسب حجم برای بلور لانتانوم عنصری و نیکل عنصری. ۱۲۸
شکل ۵-۵. DOS بلور La و Ni عنصری و ترکیب $LaNi_5$ ، DOS اتم‌های La و Ni در ترکیب. ۱۲۹
شکل ۵-۶. DOS جزئی از حالت‌های d برای اتمهای La و Ni در ترکیب $LaNi_5$. ۱۳۰
شکل ۵-۷. ساختار نواری ترکیب $LaNi_5$. ۱۳۱
شکل ۵-۸. تغییرات انرژی بر حسب حجم شبکه در ترکیب $La_2Ni_1.H_{14}$. ۱۳۴
شکل ۵-۹. تغییرات انرژی بر حسب c/a برای فاز هیدریدی $La_2Ni_1.H_{14}$ با گروه فضایی $P6_3mc$ ۱۳۵
شکل ۵-۱۰. تغییرات انرژی بر حسب حجم شبکه $La_2Ni_1.H_{14}$ با گروه فضایی $P6_3mc$. ۱۳۶
شکل ۵-۱۱. تغییرات V/V_o بر حسب فشار اعمالی از نظر نظری. ۱۳۸
شکل ۵-۱۲. DOS کل $LaNi_5H_7$، اتم La و اتمهای Ni و H غیرمعادل در ترکیب. ۱۳۹
شکل ۵-۱۳. DOS جزئی حالت های d اتم‌های لانتانوم و نیکل در $LaNi_5H_7$. ۱۴۰
شکل ۵-۱۴. ساختار نواری ترکیب $La_2Ni_1.H_{14}$. ۱۴۱

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱. تامین کنندگان اصلی ابزار تجاری مناسب جهت مشخصه‌یابی خواص جذب هیدروژنی مواد در فشار بالا..... ۲۵

جدول ۱-۲. تغییرات فاکتور فاکتور تراکم پذیری گاز هیدروژن در دما و فشارهای مختلف..... ۲۹

جدول ۲-۱. مقادیر آنتالپی و آنتروپی واکنش واجذب هیدروژن برای برخی هیدریدهای فلزی..... ۶۰

جدول ۳-۱. اثر آلیاژسازی مخلوط بر روی خواص هیدروژنی ترکیبات AB_5..... ۷۶

جدول ۳-۲. مقادیر کرنش و حجم سلول واحد $MmNi_{۴/۶}Fe_{./۴}$ آسیاب کاری شده..... ۸۴

جدول ۳-۳. حداکثر میزان جذب برای نمونه $MmNi_{۴/۶}Fe_{./۴}$ آسیاب شده..... ۸۴

جدول ۴-۱. درصد وزنی عناصر سازنده آلیاژ با استفاده از تحلیل EDX برای نواحی مختلف..... ۱۰۱

جدول ۴-۲. نتایج تحلیل XRD نمونه پودری $A_۱$ قبل از هیدروژن‌دهی..... ۱۰۴

جدول ۴-۳. مقادیر به‌دست آمده از منحنی PCT آلیاژ $MmNi_{۴/۲۲}Co_{./۴۸}Mn_{./۱۵}Al_{./۱۵}$ در دماهای مختلف..... ۱۱۱

جدول ۴-۴. تغییرات مقادیر حداکثر ظرفیت جذب جرمی و زمان مشخصه با فشار اعمالی گاز هیدروژن برای واکنش جذب هیدروژن در دمای ۴۰ °C..... ۱۱۳

جدول ۴-۵. نتایج تحلیل XRD نمونه پودری $A_۳$ بعد از هیدروژن‌دهی..... ۱۱۹

جدول ۵-۱. مکان‌های اتمی در سلول واحد سیستم $LaNi_5$..... ۱۲۴

جدول ۵-۲. مقادیر پارامتر شبکه a و c و مدول حجمی B_o برای $LaNi_5$..... ۱۲۷

جدول ۵-۳. ویژگی‌های ساختار بلوری لانتانوم و نیکل عنصری..... ۱۲۷

جدول ۵-۴. مقادیر نتایج تجربی برای پارامترهای شبکه و پارامترهای داخلی ترکیب $La_۲Ni_۱.H_{۱۴}$..... ۱۳۳

جدول ۵-۵. مقادیر بهینه به‌دست آمده برای پارامترهای شبکه a و c ترکیب $La_۲Ni_۱.H_{۱۴}$..... ۱۳۳

جدول ۵-۶. مقادیر پارامترهای شبکه a و c و پارامترهای داخلی ترکیب $La_2Ni_1.H_{14}$ گروه فضایی $P6_3mc$ ۱۳۶

جدول ۵-۷. مقادیر ثابت‌های شبکه و مدول حجمی $La_2Ni_1.H_{14}$ به‌دست آمده از روش نظری ۱۳۷

فهرست علایم و نشانه‌های اختصاری

Wh/l	Watt hour per liter
P	Pressure
Pa	Pascal
atm	Atmosphere
T	Temperature
K	Kelvin
˚C	degree Celsius
nm	Nanometer
m	Mass
g	Gram
V	Volume
ρ	Density
t	Time
R	Universal gas constant
k_B	Boltzmann constant
E	Energy
G	Gibbs energy
ΔH	Enthalpy
ΔS	Entropy
E_a	Activation energy
J	Joule
eV	Electron volt
Ry	Rydberg
Å	Angstrom
a.u.	Bohr
DOE	Department of Energy
Z	Compressibility
MH	Metal hydride
Mm	Mischmetal
D	Crystallite size
λ	Wavelength
ε	Strain
FWHM (β)	Full width at half maximum

JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
PDF	Powder diffraction file
PCT	Pressure-Composition-Temperature
$C_{wt\%}$	Weight Percent hydrogen
H/M	Hydrogen-to-metal atomic ratio
k	Rate constant
f(t)	Reacted fraction
n	Order of reaction
R^2	Linear regression
M	Magnetization
H	Magnetic field strength
χ	Susceptibility
emu	Electromagnetic unit
Oe	Oersted
$B_\circ$	Bulk modulus
$B_\circ'$	Bulk modulus derivative
E_F	Fermi energy
DOS	Density of States
PDOS	Partial DOS
I	Stoner exchange integral
γ	Electronic specific heat coefficient
f.u.	Formula unit

مقدمه

امروزه فناوری پیل سوختی به‌دلیل بهره‌گیری از منابع انرژی تجدید پذیر، بازدهی بالا، عدم آلایندگی و نداشتن اثرات مخرب زیست محیطی، زمینه‌ی تحقیقاتی گسترده‌ای را در بین محققین و صنعتگران ایجاد کرده است. پیشرفت این فناوری، مستلزم دستیابی به مواد مناسب برای ذخیره‌ی هیدروژن می باشد. با این‌حال، مهمترین چالش در استفاده از هیدروژن به‌عنوان یکی از حامل‌های انرژی، مساله‌ی ذخیره‌سازی هیدروژن می‌باشد. از میان روش‌های متداول ذخیره‌سازی هیدروژن، ذخیره آن به‌صورت حالت جامد به‌ویژه در هیدریدهای فلزی، به‌سبب ایمنی بالا، عدم نشت و هزینه‌ی کمتر، توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است. در بین خانواده‌ی آلیاژهای هیدرید فلزی، ترکیبات بین فلزی خانواده‌ی AB_5 و AB_2، به‌علت فشار و دمای کاری مناسب، پایداری، برگشت پذیری و سینتیک جذب/واجذب بالا، برای اهداف حمل و نقل مطلوب‌تر به‌نظر می‌رسند. به‌طور کلی، ویژگی‌های هیدروژنی این مواد شامل ظرفیت جذب هیدروژنی، سینتیک جذب، طول عمر چرخه و ... به عوامل مختلفی از جمله ساختار بلوری و اتم‌های سازنده، استوکیومتری و ریزساختار ترکیبات وابسته است. اگر چه تا کنون مطالعات بسیاری بر روی این دسته از مواد صورت پذیرفته است، هنوز آلیاژ هیدریدی مناسب که تمام ویژگی‌های هیدروژنی مطلوب را دارا باشد، یافت نشده است و بنابراین تلاش در جهت بهبود خواص هیدروژنی هیدریدهای فلزی همچنان ادامه دارد.

در این پایان‌نامه جزئیات ساخت و مطالعه‌ی خواص ساختاری، ریز ساختاری، عنصری، مغناطیسی و هیدروژنی آلیاژ $La_{.51}Ce_{.03}Nd_{.37}Pr_{.09}Ni_{4.22}Co_{.48}Mn_{.15}Al_{.15}$ ارائه شده است. تا کنون هیچ گزارشی پیرامون ساخت و اندازه‌گیری‌های خواص فیزیکی مختلف این نمونه ارائه نشده است. این آلیاژ با استفاده از روش ذوب قوس الکتریکی ساخته شد و به‌عنوان یک گزینه‌ی محتمل جهت ذخیره‌سازی هیدروژن برای استفاده کاربردی در اهداف حمل و نقل (پیل سوختی) و باتری‌های قابل شارژ نیکل-هیدرید فلزی پیشنهاد می‌شود. مشخصه‌یابی‌های ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی آلیاژ فوق، قبل و بعد از اعمال چندین چرخه‌ی جذب و واجذب هیدروژن، به‌ترتیب با استفاده از تجهیزات پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس و مغناطیس‌سنج با

نمونه ارتعاشی انجام شد. علاوه بر این، مشخصه‌یابی عنصری نمونه، با استفاده از دستگاه‌های طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس و طیف‌سنج نشری پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی انجام شد. مطالعه‌ی خواص هیدروژنی نمونه، با استفاده از سامانه‌ی سیورت (روش حجمی) که توسط مولف و همکارانش در دانشگاه بیرجند طراحی و ساخته شده بود، صورت پذیرفت. مهمترین مشخصه‌یابی هیدروژنی انجام شده بر روی آلیاژ مورد مطالعه، اندازه‌گیری منحنی‌های فشار-ترکیب-دما و سینتیک واکنش هیدریدی در دماهای کاری مختلف می‌باشند که با استفاده از نتایج آن‌ها، مقادیر آنتالپی و آنتروپی، مکانیزم برهم‌کنش (مراحل کنترل سرعت) و انرژی فعال‌سازی واکنش‌های هیدریدی تعیین شدند.

همچنین از آن‌جا که ساختار الکترونی آلیاژهای جاذب هیدروژن، نقش عمده‌ای را در خواص هیدروژنی آن‌ها ایفا می‌کنند، خواص ساختاری، الکترونی (شامل چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری) و گرمای تشکیل آلیاژ $LaNi_5$ و هیدرید آن در حالت اشباع ($LaNi_5H_7$) به‌صورت نظری و با استفاده از کد محاسباتی WIEN2k مطالعه شدند تا بدین وسیله، اثرات جذب هیدروژن بر روی ساختار بلوری و الکترونی نمونه‌ی استاندارد در کنار روش‌های تجربی بررسی شوند.