بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان‌نامه دکتری در رشته فیزیک (حالت جامد)

مکانیزم جذب و نشر هیدروژن توسط مواد آلیاژی ذخیره‌کننده هیدروژن AB_5 و AB_2 و بررسی خواص فیزیکی آن‌ها

استاد راهنـما:

دکتـر هـادی عربـی

استاد مشـاور:

دکتـر فائز پـورآریـن

نگـارش:

رضا سرحدی

شهریورماه ۱۳۹۳

تقدیم به سه وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم ...

موهایشان سپید شد تا ما رو سفید شویم ...

و عاشقانه سوختند تا

گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند ...

پدرانمان

مادرانمان

استادانمان

تقدیر و تشکر

سپاس خدای سبحان را که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجّل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ لذا بر حسب وظیفه و به مصداق حدیث «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق»:

از استاد راهنمای گرانقدرم، جناب آقای دکتر هادی عربی به خاطر تلاش‌های بی-وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند ایشان چه در راستای پایان‌نامه و چه در طول دوران تحصیل، قدرانی می‌نمایم و برای ایشان، سلامتی و بهروزی کامل را از درگاه حضرت احدیت خواستارم.

از استاد مشاور محترمم، جناب آقای دکتر فائز پورآرین (دانشگاه کارنگی‌ملون آمریکا) که انجام این پروژه، بدون مساعدت و کمک‌های ایشان میسر نبود.

از اساتید گرانمایه جناب آقای دکتر شعبان‌رضا قربانی (دانشگاه فردوسی مشهد)، دکتر سیده مهری حمیدی سنگ‌دهی (دانشگاه شهید بهشتی تهران) و دکتر سوسن صادقی (دانشگاه بیرجند) که زحمت داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند.

از دوست و همکار عزیز، سید مجتبی علوی صدر به‌خاطر همراهی و کمک‌های بی-دریغش در طول انجام این پروژه.

از تمامی دوستان خوبم در آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی به‌ویژه آقایان مجتبی

کمـیلی، رضا مردانـی، ابراهیم روحـانی و سرکارخانم زبیده مومنی لاریمـی و دیگـر عزیزانی که مرا در مراحل مختلف پایان‌نامه یاری رساندند.

و در پایان از سازمان انرژی‌های نو ایران (سانا)، برای حمایت مالی از این پایان‌نامـه، کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایم.

رضا سرحدی

شهریورماه ۱۳۹۳

مکانیزم جذب و نشر هیدروژن توسط مواد آلیاژی ذخیره‌کننده هیدروژن AB_5 و AB_2 و بررسی خواص فیزیکی آن‌ها

نگارش:

رضا سرحدی

چکیده:

فعالیت‌های پژوهشی صورت گرفته در این پایان‌نامه، شامل دو بخش تجربی و محاسباتی می‌باشد. در بخش تجربی، ابتدا جزئیات طراحی و ساخت سامانه سیورت بیان شده است. این سامانه، قابلیت اندازه‌گیری ویژگی‌های جذب- واجذب هیدروژن در آلیاژهای هیدرید فلزی شامل منحنی‌های سینتیک و فشار- ترکیب- دما را در دماها و فشارهای کاری مختلف دارد. در ادامه ویژگی‌های ساختاری، میکروسکوپی، عنصری، مغناطیسی و هیدروژنی آلیاژ بین‌فلزی $LaNi_5$ به صورت وسیع بررسی شده‌اند. بر اساس نتایج ساختاری بدست آمده از پراش پرتو ایکس و روش پالایش ریتولد، ساختار بلوری این آلیاژ تک‌فاز بوده ولی پس از اعمال ۳۰ چرخه جذب- واجذب هیدروژن، فاز ثانویه نیکل فلزی نیز مشاهده شد. وجود نیکل خالص در نمونه بعد از اعمال چرخه‌های جذب- واجذب هیدروژن، با استفاده از اندازه‌گیری مغناطیسی در دمای اتاق نیز تایید شد. گذشته از این‌ها، بعد از اعمال چرخه‌های جذب- واجذب هیدروژن، اندازه ذرات کاهش پیدا کرده و توزیع اندازه ذرات در مقایسه با نمونه غیرهیدریدی یکنواخت‌تر می‌شود. ویژگی‌های جذب هیدروژنی این آلیاژ شامل منحنی‌های فشار- ترکیب- دما و سینتیک با استفاده از سامانه سیورت اندازه‌گیری شدند. آنتالپی و آنتروپی تشکیل هیدرید $LaNi_5$-H با استفاده از معادله وانت هوف بدست آمدند. علاوه بر این، سازوکار سینتیک جذب هیدروژنی این آلیاژ در دماهای مختلف و با استفاده از مدل‌های مختلف ارزیابی شدند. همه مدل‌ها نشان می‌دهد با افزایش دما سرعت جذب هیدروژن زیاد می‌شود. همچنین فرآیندهای پخش و رشد و هسته‌سازی به عنوان مراحل کنترل‌کننده سرعت واکنش هیدریدی شناسایی شدند. ضمناً انرژی فعال‌سازی واکنش جذب هیدروژن این آلیاژ با استفاده از رابطه آرنیوس و مدل‌های JD، JMA مرتبه اول و JMA پادلگاریتم به ترتیب حدود $kJ/mol\ H_2$ ۲۴/۱۱، ۲۳/۶۵ و ۲۱/۷۵ بدست آمد. نتایج بدست آمده در این بخش نشان می‌دهد که این آلیاژ گزینه مناسبی برای ذخیره-سازی هیدروژن می‌باشد.

در بخش محاسباتی، ویژگی‌های ساختاری، پایداری و الکترونی ترکیبات بین‌فلزی $TiCr_2$ و $ZrCr_2$ و هیدریدهای آن‌ها با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. مقادیر ثابت شبکه، مُدول حجمی و انرژی تشکیل بدست آمده ترکیبات غیرهیدریدی در تطابق خوبی با تجربه هستند. با جذب هیدروژن، شبکه بلوری این ترکیبات انبساط پیدا می‌کند. بیشترین احتمال جذب هیدروژن، به فضای بین‌جایگاهی نوع A_2B_2 اختصاص دارد. جذب هیدروژن، ساختار الکترونی این ترکیبات را نیز دچار تغییر می‌کند. نتایج محاسباتی بدست آمده در این بخش می‌تواند در زمینه طراحی آلیاژهای جدید ذخیره‌کننده هیدروژن AB_2 بر پایه Ti/Zr مفید باشد.

واژگان کلیدی: ذخیره‌سازی هیدروژن، هیدریدهای فلزی AB_5 و AB_2، آلیاژ بین‌فلزی $LaNi_5$، ایزوترم فشار- ترکیب، سینتیک، ترکیبات بین‌فلزی XCr_2 (X= Ti, Zr)، کوانتوم- اسپرسو

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه	۱
فصل اول: هیدروژن، حامل انرژیِ آینده بشر	۳
۱-۱- منابع انرژی و چالش‌های پیش‌رو	۴
۱-۲- هیدروژن، حامل انرژی تجدیدپذیر	۵
۱-۳- ویژگی‌های هیدروژن	۷
۱-۴- مقایسه هیدروژن با دیگر منابع انرژی متداول امروزی	۱۰
۱-۵- روش‌های تولید هیدروژن	۱۱
۱-۶- روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن	۱۲
۱-۶-۱- ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت گاز	۱۳
۱-۶-۱-۱- سیلندرهای فولادی ضدزنگ	۱۳
۱-۶-۱-۲- سیلندرهای کامپوزیتی	۱۴
۱-۶-۱-۳- میکروکره‌های شیشه‌ای	۱۵
۱-۶-۲- ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت مایع	۱۶
۱-۶-۲-۱- هیدروژن مایع برودتی	۱۶
۱-۶-۲-۲- مایعات آلی قابل شارژ مجدد	۱۸
۱-۶-۲-۳- آمونیاک بدون آب (NH_3)	۱۹
۱-۶-۳- ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت جامد	۱۹

۱-۶-۳-۱- هیدریدهای فلزی بین‌جایگاهی ۱۹
۱-۶-۳-۱-۱- هیدریدهای فلزی دوتایی ۲۰
۱-۶-۳-۱-۲- هیدریدهای فلزی نوع ترکیبات بین‌فلزی ۲۲
۱-۶-۳-۱-۲-۱- ترکیبات بین‌فلزی AB_5 ۲۳
۱-۶-۳-۱-۲-۲- ترکیبات بین‌فلزی AB_2 ۲۴
۱-۶-۳-۱-۲-۳- ترکیبات بین‌فلزی AB ۲۵
۱-۶-۳-۱-۳- هیدریدهای فلزی نوع آلیاژهای محلول جامدی ۲۶
۱-۶-۳-۲- هیدریدهای کمپلکس ۲۷
۱-۶-۳-۲-۱- بورهیدریدها ۲۷
۱-۶-۳-۲-۲- آلانیت‌ها ۲۸
۱-۶-۳-۳- مواد جامد متخلخل ۲۸
۱-۶-۳-۳-۱- مواد کربنی ۲۹
۱-۶-۳-۳-۱-۱- کربن فعال ۲۹
۱-۶-۳-۳-۱-۲- نانولوله‌های کربنی و دیگر نانوساختارهای کربن ۳۰
۱-۶-۳-۳-۲- زئولیت‌ها ۳۲
۱-۶-۳-۳-۳- ساختارهای فلزی-آلی ۳۳
۱-۶-۴- مقایسه روش‌های مختلف ذخیره هیدروژن ۳۵

فصل دوم: سازوکار، کاربرد و مشخصه‌یابی‌های هیدروژنی هیدریدهای فلزی ۳۷
۲-۱- سازوکار واکنش جذب- واجذب هیدروژن در هیدریدهای فلزی ۳۸
۲-۱-۱- فاز محلول جامدی α ۴۰
۲-۱-۲- فاز هیدریدی β ۴۲
۲-۲- مشخصه‌یابی‌های هیدروژنی هیدریدهای فلزی ۴۴
۲-۲-۱- منحنی‌های فشار-ترکیب-دما ۴۵
۲-۲-۱-۱- ظرفیت جذب- واجذب هیدروژن ۴۵

۲-۲-۱-۲- شناسایی مناطق فازی مختلف ۴۶
۲-۲-۱-۳- آنتالپی و آنتروپی برهم‌کنش هیدروژن با هیدریدهای فلزی ۴۷
۲-۲-۱-۴- پسماند ۴۹
۲-۲-۱-۵- شیب منطقه فلاتی جذب- واجذب ۵۰
۲-۲-۱-۶- نتیجه‌گیری ۵۱
۲-۲-۲- سینتیک جذب- واجذب ۵۲
۲-۲-۲-۱- مراحل مختلف درگیر در سینتیک جذب- واجذب هیدروژن ۵۳
۲-۲-۲-۱-۱- جذب فیزیکی هیدروژن ۵۵
۲-۲-۲-۱-۲- جذب شیمیایی هیدروژن ۵۵
۲-۲-۲-۱-۳- نفوذ سطحی ۵۶
۲-۲-۲-۱-۴- پخش ۵۶
۲-۲-۲-۱-۵- تشکیل فاز هیدریدی ۵۶
۲-۲-۲-۲- مدل‌های مختلف سینتیک جذب- واجذب هیدروژن ۵۷
۲-۲-۲-۲-۱- مدل پخش جندر ۵۸
۲-۲-۲-۲-۲- مدل جانسون- مهل- آورامی ۵۸
۲-۲-۲-۲-۳- مدل‌های چو ۵۹
۲-۲-۲-۳- کاربردهای مختلف منحنی‌های سینتیک جذب- واجذب هیدروژن ۶۰
۲-۲-۲-۳-۱- بررسی رفتار میکروسکوپی سینتیک جذب- واجذب هیدروژن ۶۰
۲-۲-۲-۳-۲- محاسبه انرژی فعال‌سازی واکنش‌های جذب- واجذب هیدروژن ۶۱
۲-۲-۲-۳-۳- سرعت ظاهری واکنش‌های جذب- واجذب هیدروژن ۶۲
۲-۲-۳- پایداری چرخه‌ای هیدریدهای فلزی ۶۲
۲-۲-۴- مقاومت هیدریدهای فلزی در برابر ناخالصی‌های گازی ۶۳
۲-۲-۵- ویژگی‌های یک هیدرید فلزی مناسب جهت ذخیره‌سازی هیدروژن ۶۴
۲-۳- کاربردهای مختلف هیدریدهای فلزی ۶۵
۲-۳-۱- ذخیره‌کننده هیدروژن ۶۵

۲-۳-۲- جداسازی و خالص‌سازی گازها ۶۵
۲-۳-۳- استفاده در باتری‌های نیکل- هیدرید فلزی (Ni-MH) ۶۶
۲-۳-۴- سیستم‌های ترمودینامیکی بسته ۶۷
۲-۳-۵- کاربردهای دیگر ۶۷

فصل سوم: بررسی روش‌های مختلف اندازه‌گیری ویژگی‌های هیدروژنی مواد و شناسایی منابع بروز خطاهای احتمالی در آن‌ها ۶۸
۳-۱- روش‌های اندازه‌گیری ویژگی‌های هیدروژنی مواد ۶۹
۳-۱-۱- روش حجمی ۶۹
۳-۱-۲- روش جرمی ۷۲
۳-۱-۳- روش واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی ۷۴
۳-۱-۴- روش الکتروشیمیایی ۷۷
۳-۱-۵- مقایسه روش‌های مختلف اندازه‌گیری ویژگی‌های هیدروژنی مواد ۷۸
۳-۲- بررسی منابع بروز خطا در سامانه‌های اندازه‌گیری ویژگی‌های هیدروژنی مواد ۷۹
۳-۲-۱- کالیبراسیون کلیه تجهیزات اندازه‌گیری ۷۹
۳-۲-۲- کنترل و پایش دما ۸۰
۳-۲-۳- اندازه‌گیری دمای نمونه ۸۰
۳-۲-۴- اثرات گرمایی مربوط به نمونه در حین فرآیند جذب- واجذب ۸۰
۳-۲-۵- رسیدن به تعادل فشار و جرم ۸۱
۳-۲-۶- اندازه و جرم نمونه ۸۱
۳-۲-۷- خلوص گاز هیدروژن مصرفی ۸۲
۳-۲-۸- نسبت حجم‌های درگیر در سامانه به اندازه و جرم نمونه ۸۲
۳-۲-۹- گاززدایی نمونه قبل از شروع هرگونه اندازه‌گیری هیدروژنی ۸۲
۳-۲-۱۰- سابقه و رفتار قبلی نمونه ۸۳
۳-۲-۱۱- اندازه‌گیری فشار ۸۳

۳-۲-۱۲- نشت‌یابی سامانه اندازه‌گیری ۸۳
۳-۲-۱۳- تراکم‌پذیری هیدروژن ۸۴
۳-۲-۱۴- خطاهای تجمعی ۸۴

فصل چهارم: مروری بر گزارش‌های تجربی منتشر شده بر روی آلیاژهای بین-فلزی AB_5 و AB_2 با تکیه بر روش‌های ساخت و مشخصه‌یابی‌های مختلف ۸۵

۴-۱- مقدمه ۸۶
۴-۲- روش‌های ساخت آلیاژهای بین‌فلزی AB_5 و AB_2 ۸۶
۴-۳- مشخصه‌یابی‌های آلیاژهای بین‌فلزی AB_5 و AB_2 ۸۷
۴-۳-۱- مشخصه‌یابی ساختاری ۸۷
۴-۳-۲- مشخصه‌یابی عنصری ۸۹
۴-۳-۳- مشخصه‌یابی میکروسکوپی ۸۹
۴-۳-۴- مشخصه‌یابی مغناطیسی ۹۱
۴-۳-۵- مشخصه‌یابی هیدروژنی ۹۲

فصل پنجم:

بخش اول: طراحی و ساخت سامانه اندازه‌گیری ویژگی‌های هیدروژنی مواد به روش حجمی (سامانه سیورت) و بخش دوم: ساخت و مشخصه‌یابی‌های مختلف آلیاژ بین‌فلزی $LaNi_5$ ۱۰۱

۵-۱- جزئیات طراحی و ساخت سامانه سیورت ۱۰۲
۵-۱-۱- معرفی قسمت‌های مختلف سامانه سیورت ۱۰۲
۵-۱-۱-۱- بخش تزریق گاز ۱۰۳
۵-۱-۱-۲- اتصالات، لوله‌ها و شیرآلات ۱۰۳
۵-۱-۱-۳- تجهیزات مربوط به تخلیه سامانه ۱۰۴
۵-۱-۱-۴- محفظه نگهدارنده نمونه ۱۰۴
۵-۱-۱-۵- اندازه‌گیری و کنترل دمای نمونه ۱۰۵

۵-۱-۱-۶- اندازه‌گیری فشار ۱۰۶
۵-۱-۱-۷- حجم‌های درگیر در سامانه ۱۰۶
۵-۱-۲- مشخصات و قابلیت‌های سامانه سیورت ۱۰۷
۵-۱-۳- چگونگی اندازه‌گیری منحنی‌های PCT و سینتیک جذب- واجذب توسط سامانه سیورت ساخته شده ۱۰۹
۵-۱-۳-۱- روش اندازه‌گیری منحنی‌های PCT جذب- واجذب نمونه در دمای ثابت ۱۱۰
۵-۱-۳-۲- روش اندازه‌گیری منحنی‌های سینتیک جذب- واجذب هیدروژن ۱۱۳
۵-۲- ساخت و مشخصه‌یابی‌های مختلف آلیاژ بین‌فلزی $LaNi_5$ ۱۱۴
۵-۲-۱- جزئیات ساخت و آماده‌سازی آلیاژ برای مشخصه‌یابی‌های مختلف ۱۱۴
۵-۲-۲- تحلیل و بررسی نتایج بدست آمده ۱۱۶
۵-۲-۲-۱- ویژگی‌های ساختاری ۱۱۶
۵-۲-۲-۲- ویژگی‌های میکروسکوپی و عنصری ۱۲۲
۵-۲-۲-۳- ویژگی‌های مغناطیسی ۱۲۶
۵-۲-۲-۴- ویژگی‌های هیدروژنی ۱۲۹
۵-۲-۲-۴-۱- ایزوترم‌های فشار-ترکیب ۱۲۹
۵-۲-۲-۴-۲- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب هیدروژن ۱۳۱
۵-۲-۲-۴-۳- بررسی سینتیک جذب هیدروژن در دما و فشارهای مختلف ۱۳۲
۵-۲-۲-۴-۳-۱- سینتیک جذب هیدروژن در فشارهای مختلف (و دمای ثابت) ۱۳۲
۵-۲-۲-۴-۳-۲- سینتیک جذب هیدروژن در دماهای مختلف (و فشار ثابت) ۱۳۳

فصل ششم: فعالیت‌های محاسباتی انجام شده

بررسی ویژگی‌های ساختاری، پایداری و الکترونی ترکیبات بین‌فلزی $TiCr_2$ و $ZrCr_2$ قبل و بعد از جذب هیدروژن ۱۴۰

۶-۱- مقدمه ۱۴۱
۶-۲- جزئیات روش و پارامترهای محاسباتی استفاده شده ۱۴۱

۶-۳- معرفی ساختار بلوری ترکیبات بین‌فلزی AB_2 ۱۴۲
۶-۴- ویژگی‌های ساختاری و پایداری عناصر تشکیل‌دهنده ترکیبات ۱۴۴
۶-۵- ویژگی‌های ساختاری ترکیبات XCr_2 (X= Ti, Zr) ۱۴۵
۶-۶- ویژگی‌های ساختاری هیدریدهای $XCr_2H_{0.5}$ (X= Ti, Zr) ۱۴۸
۶-۷- آنتالپی تشکیل ترکیبات XCr_2 (X= Ti, Zr) ۱۵۰
۶-۸- انرژی جذب هیدریدهای $XCr_2H_{0.5}$ (X= Ti, Zr) ۱۵۲
۶-۹- ویژگی‌های الکترونی ترکیبات XCr_2 (X= Ti, Zr) ۱۵۵
۶-۱۰- ویژگی‌های الکترونی هیدریدهای $XCr_2H_{0.5}$ (X= Ti, Zr) ۱۶۰

فصل هفتم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۶۴
۷-۱- جمع‌بندی نتایج آزمایشگاهی ۱۶۵
۷-۲- جمع‌بندی نتایج محاسباتی ۱۶۶
۷-۳- پیشنهادات ۱۶۷

منابع و مآخذ ۱۶۹

پیوست‌ها: مقالات چاپ شده در مجلات علمی- پژوهشی، علمی- ترویجی وکنفرانس‌ها و همایش‌های خارجی و داخلی ۱۸۲

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های بنزین، گاز طبیعی و هیدروژن ۱۱

جدول ۱-۲ روش‌های مختلف تولید هیدروژن ۱۲

جدول ۱-۳ تعداد، نوع و اندازه موقعیت‌های بین‌جایگاهی موجود در ساختارهای بلوری عناصر فلزی ۲۱

جدول ۲-۱ تغییرات آنتالپی و آنتروپی محلول هیدروژن برای چند فلز در محدوده غلظت‌های پایین ۴۲

جدول ۲-۲ اهداف فنی ذخیره‌سازی هیدروژن در وسایل نقلیه بر اساس هدف‌گیری‌های DOE ۶۴

جدول ۴-۱ ویژگی‌های هیدروژنی برخی از آلیاژهای بین‌فلزی RNi_5 (R: فلز خاکی کمیاب) ۹۳

جدول ۴-۲ پارامترهای هیدروژنی و ترمودینامیکی تعدادی از آلیاژهای بین‌فلزی AB_5 ۹۸

جدول ۴-۳ برخی از مطالعات سینتیک انجام شده بر روی آلیاژهای بین‌فلزی AB_5 ۱۰۰

جدول ۵-۱ حجم قسمت‌های مختلف سامانه سیورت ۱۰۷

جدول ۵-۲ مشخصات فنی سامانه سیورت ۱۰۷

جدول ۵-۳ پارامترهای ساختاری آلیاژ $LaNi_5$ در حالت‌های مختلف ۱۲۱

جدول ۵-۴ درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ $LaNi_5$ بر اساس آنالیزهای EDX و ICP ۱۲۳

جدول ۵-۵ فشار فلاتی و ظرفیت‌های جذب آلیاژ $LaNi_5$ در دماهای مختلف ۱۳۰

جدول ۵-۶ آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) هیدرید $LaNi_5H_x$ ۱۳۱

جدول ۵-۷ داده‌های حاصل از برازش داده‌های سینتیک جذب هیدروژن آلیاژ $LaNi_5$ با مدل‌های چو (پخش و نفوذ سطحی) ۱۳۹

جدول ۶-۱ جزئیات ساختاری و موقعیت‌های وایکوف اتم‌های A، B و H در ساختار فاز لاوه AB_2C-۱۵ ۱۴۴
جدول ۶-۲ پارامترهای شبکه (Å)، مدول حجمی (GPa) و انرژی همدوسی (eV/atom) مربوط به عناصر Ti، Zr و Cr در حالت پایه ۱۴۵
جدول ۶-۳ ثابت شبکه، حجم شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی برای ترکیبات بین‌فلزی XCr_2 (X= Ti, Zr) ۱۴۷
جدول ۶-۴ پارامترهای ساختاری حاصل از برازش با معادله حالت مورناگون برای موقعیت‌های بین‌جایگاهی مختلف در هیدریدهای $XCr_2H_{0.5}$ (X= Ti, Zr) ۱۴۹
جدول ۶-۵ آنتالپی تشکیل (ΔH, kJ/mol) بدست آمده برای ترکیبات بین‌فلزی XCr_2 (X= Ti, Zr) ۱۵۱
جدول ۶-۶ انرژی جذب (E_{abs}, kJ/mol H) هیدریدهای $XCr_2H_{0.5}$ (X= Ti, Zr) ۱۵۳
جدول ۶-۷ چگالی بار در میانه فاصله‌های اتمی X/Cr با Cr و فاصله‌های اتمی مربوطه به ترکیبات XCr_2 (X= Ti, Zr) ۱۵۹

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ تغییرات دمایی زمین و مقدار کربن دی اکسید تولید شده در اثر مصرف سوخت‌های فسیلی و در طی سال‌های مختلف	۴
شکل ۱-۲ برآورد مصرف انرژی‌های مختلف با گذشت زمان	۵
شکل ۱-۳ چرخه تجدیدپذیر هیدروژن	۶
شکل ۱-۴ طرح‌واره‌ی پیل سوختی و نحوه عملکرد آن	۷
شکل ۱-۵ طرح‌واره‌ی ایزوتوپ‌های مختلف هیدروژن	۸
شکل ۱-۶ نمودار فاز مولکول هیدروژن	۹
شکل ۱-۷ سیلندر فولادی ضدزنگ ذخیره‌کننده هیدروژن	۱۴
شکل ۱-۸ ساختار داخلی و تصویر واقعی یک نمونه سیلندر کامپوزیتی	۱۴
شکل ۱-۹ خودروی تشریفاتی نوع پیل سوختی با مخزن هیدروژن فشار بالا، ساخته شده در دانشگاه ولی‌عصر رفسنجان	۱۵
شکل ۱-۱۰ تصویر میکروکره‌های شیشه‌ای قبل از پرشدن با هیدروژن	۱۶
شکل ۱-۱۱ طرح‌واره‌ی سیلندر ذخیره‌کننده هیدروژن مایع	۱۸
شکل ۱-۱۲ انواع مختلف هیدریدهای فلزی دوتایی به همراه الکترونگاتیوی اَلرد-رُکو	۲۰
شکل ۱-۱۳ طرح کلی موقعیت‌های بین‌جایگاهی مختلف	۲۱
شکل ۱-۱۴ سلول واحد ترکیبات بین‌فلزی نوع AB_5 و نحوه آرایش اتم‌ها	۲۴
شکل ۱-۱۵ موقعیت‌های بین‌جایگاهی موجود در ساختار بلوری ترکیبات بین‌فلزی نوع AB_5	۲۴

شکل ۱-۱۶ ساختار بلوری فازهای لاوه به همراه موقعیت‌های بین‌جایگاهی مختلف جهت جذب هیدروژن ۲۵
شکل ۱-۱۷ ساختار کربن فعال ۲۹
شکل ۱-۱۸ ساختار مولکولی برخی از نانوساختارهای کربنی ۳۱
شکل ۱-۱۹ سلول واحد زئولیت سدیم ۳۲
شکل ۱-۲۰ ساختار سه بعدی و تصویر میکروسکوپی ساختار فلزی-آلی MOF-۵ ۳۴
شکل ۱-۲۱ چگونگی جذب و نحوه آرایش مولکول و اتم‌های هیدروژن در روش‌های مختلف ذخیره‌سازی هیدروژن ۳۵
شکل ۱-۲۲ خلاصه‌ای از ویژگی‌های مختلف روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن ۳۶
شکل ۱-۲۳ مقایسه چگالی جرمی، حجمی و شرایط دمایی و فشاری مواد مختلف ذخیره‌کننده هیدروژن ۳۶
شکل ۲-۱ تغییرات انرژی پتانسیل مولکول هیدروژن و دو اتم هیدروژن در فواصل مختلف از سطح یک فلز ۳۸
شکل ۲-۲ مراحل مختلف برهم‌کنش هیدروژن با فلز و نحوه آرایش اتم‌های هیدروژن نسبت به ساختار شبکه‌ای فلز ۴۰
شکل ۲-۳ منحنی‌های PCT جذب در دماهای مختلف ($T_1<T_2<T_3$) به همراه الگوی تصویری نحوه جذب هیدروژن در فازهای مختلف ۴۵
شکل ۲-۴ نحوه رسم نمودار ونت‌هاف به کمک منحنی‌های PCT ۴۸
شکل ۲-۵ منحنی‌های ونت‌هاف برای چند هیدرید مختلف ۴۸
شکل ۲-۶ پسماند بین منحنی PCT جذب و واجذب ۴۹
شکل ۲-۷ مقایسه شیب فلاتی یک هیدرید ایده‌آل و هیدرید واقعی ۵۱
شکل ۲-۸ برخی پارامترهای هیدروژنی قابل استخراج از منحنی‌های PCT ۵۲
شکل ۲-۹ مثالی از منحنی‌های سینتیک جذب- واجذب هیدروژن ۵۳
شکل ۲-۱۰ شبیه‌سازی مراحل مختلف درگیر در سینتیک جذب- واجذب هیدروژن در هیدریدهای فلزی ۵۳

شکل ۲-۱۱ شبیه‌سازی مراحل مختلف درگیر در سینتیک جذب- واجذب هیدروژن بر اساس مدل مارتین ۵۴
شکل ۲-۱۲ سازوکار شارژ و تخلیه در باتری‌های Ni-MH ۶۶
شکل ۳-۱ طرح‌واره‌ی سامانه اندازه‌گیری ویژگی‌های هیدروژنی مواد به روش حجمی (سامانه سیورت) ۷۰
شکل ۳-۲ طرح‌واره‌ی سامانه اندازه‌گیری ویژگی‌های هیدروژنی مواد به روش جرمی ۷۲
شکل ۳-۳ طرح‌واره‌ی سامانه طیف‌سنج واجذب گرمایی ۷۵
شکل ۳-۴ تغییرات فاکتور تراکم‌پذیری هیدروژن ۸۴
شکل ۴-۱ تصاویر SEM آلیاژ $MmNi_{۳/۵۵}Co_{۰/۷۵}Mn_{۰/۴}Al_{۰/۳}$ قبل و بعد از اعمال چرخه‌های جذب- واجذب هیدروژن و در بزرگنمایی‌های مختلف ۹۰
شکل ۴-۲ تغییرات مغناطش نمونه $LaNi_{۴/۷۸}Sn_{۰/۲۲}$ در اثر جذب مقادیر مختلف هیدروژن ۹۱
شکل ۴-۳ مقایسه پایداری چرخه‌ای برخی آلیاژهای $AB_۵$ ۹۴
شکل ۴-۴ مقایسه منحنی PCT جذب- واجذب هیدروژن در دمای اتاق برای آلیاژهای $LaNi_۵$ و $MmNi_۵$ ۹۴
شکل ۴-۵ منحنی PCT واجذب آلیاژ $Mm_{۱-x}Ca_xNi_{۵x}$ در دمای ۲۵ ^oC ۹۵
شکل ۴-۶ منحنی PCT واجذب آلیاژ $LaCo_{۵x}Ni_{۵-۵x}$ در دمای ۴۰ ^oC ۹۵
شکل ۴-۷ منحنی PCT واجذب آلیاژ $MmNi_{۵-y}Al_y$ در دمای اتاق ۹۶
شکل ۴-۸ منحنی PCT آلیاژهای $LaNi_۴M$ در دمای ۴۰ ^oC ۹۶
شکل ۴-۹ رابطه بین $\ln(P_{eq})$ و حجم سلول آلیاژهای $AB_۵$ بر پایه $LaNi_۵$ ۹۷
شکل ۴-۱۰ منحنی‌های ونت‌هاف تعدادی از آلیاژهای بین‌فلزی $AB_۵$ ۹۹
شکل ۵-۱ طرح‌واره‌ی سامانه سیورت ۱۰۲
شکل ۵-۲ ورودی چندراهه مربوط به بخش تزریق گاز سامانه سیورت ۱۰۴
شکل ۵-۳ محفظه نگهدارنده نمونه شامل رآکتور، فلنج و فیلتر میکرونی ۱۰۵
شکل ۵-۴ کوره حرارتی و نحوه اتصال ترموکوپل به رآکتور ۱۰۵
شکل ۵-۵ تجهیزات بکار رفته برای اندازه‌گیری فشار هیدروژن و میزان خلاء ۱۰۶

شکل ۵-۶ نمایی از سامانه سیورت ساخته شده در آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی دانشگاه بیرجند و قسمت‌های مختلف این سامانه ۱۰۸
شکل ۵-۷ تقسیم‌بندی حجم کل سامانه سیورت به دو حجم V_1 و V_2 ۱۱۰
شکل ۵-۸ تصویر SEM آلیاژ پودری $LaNi_5$ ۱۱۷
شکل ۵-۹ منحنی‌های توزیع اندازه ذرات و فراوانی آلیاژ پودری $LaNi_5$ قبل از جذب هیدروژن ۱۱۷
شکل ۵-۱۰ الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژ $LaNi_5$ (الف) قبل از هیدروژن‌دهی، (ب) پس از هیدروژن‌دهی و (ج) پس از هیدروژن‌زدایی ۱۱۹
شکل ۵-۱۱ تصویر آلیاژ $LaNi_5$ قبل از هیدروژن‌دهی (شکل سمت راست) و بعد از انجام ۳۰ چرخه جذب- واجذب (شکل سمت چپ) ۱۲۱
شکل ۵-۱۲ تصویر SEM از سطح آلیاژ $LaNi_5$ ۱۲۳
شکل ۵-۱۳ تصاویر SEM ذرات پودری آلیاژ $LaNi_5$ در دو حالت (الف) قبل از هیدروژن‌دهی و (ب) بعد از اعمال ۳۰ چرخه جذب- واجذب هیدروژن. ۱۲۵
شکل ۵-۱۴ منحنی‌های توزیع اندازه ذرات و فراوانی آلیاژ پودری $LaNi_5$ بعد از اعمال ۳۰ چرخه جذب- واجذب هیدروژن ۱۲۶
شکل ۵-۱۵ منحنی‌های مغناطش آلیاژ $LaNi_5$ در حالت‌های مختلف، اندازه‌گیری شده در دمای اتاق ۱۲۶
شکل ۵-۱۶ وابستگی دمایی مغناطش آلیاژ $LaNi_5$ در دو حالت (الف) نمونه حجمی (A_1) و (ب) بعد از اعمال ۳۰ چرخه جذب- واجذب هیدروژن (A_4) ۱۲۹
شکل ۵-۱۷ منحنی‌های PCT جذب آلیاژ $LaNi_5$ در دماهای مختلف ۱۲۹
شکل ۵-۱۸ منحنی‌های ونت‌هاف آلیاژ $LaNi_5$ در نقاط مختلف منطقه فلاتی ۱۳۱
شکل ۵-۱۹ منحنی‌های سینتیک جذب هیدروژن آلیاژ $LaNi_5$ در فشارهای اولیه مختلف و دمای ثابت $40\ ^oC$ ۱۳۳
شکل ۵-۲۰ سینتیک جذب آلیاژ $LaNi_5$ در دماهای مختلف و فشار اولیه ۴۰ bar ۱۳۴
شکل ۵-۲۱ تابعیت زمانی کسر هیدروژن واکنش داده $\xi(t)$ ۱۳۵
شکل ۵-۲۲ داده‌های $[1-(1-\xi)^{1/3}]^2$ بر حسب زمان (t) در دماهای مختلف و برازش با مدل JD ۱۳۵