بررسی ویژگی های جذب هیدروژن آلیاژ بین فلزی $LaNi_5$

سرحدی، رضا[۱]؛ زارعی، سید مجتبی[۱]؛ عربی، هادی[۱،۲]؛ پورآرین، فائز[۳]

[۱] آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

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

[۳] دانشگاه کارنگی ملون، پیتسبورگ، ایالت پنسیلوانیا، آمریکا

چکیده

در این مقاله، ویژگی های جذب هیدروژن آلیاژ $LaNi_5$ با استفاده از روش حجمی سیورت بررسی شده است. بر اساس نتایج منحنی های فشار-ترکیب-دما، ظرفیت جذب و فشار فلاتی آلیاژ با افزایش دما به ترتیب کاهش و افزایش پیدا می کند. آنتالپی (۲۹/۹۸±۰/۳۸ kJ/mol.H۲) و آنتروپی (-۱۰۴/۹۸±۱/۲۱ J/Kmol.H۲) تشکیل هیدرید $LaNi_5H_x$ با استفاده از معادله ونت هوف محاسبه شدند. سرعت واکنش جذب هیدروژن در دماهای مختلف با استفاده از مدل نفوذ Jander بدست آمد که اثبات می کند سرعت جذب هیدروژن با افزایش دما، زیاد می شود. انرژی فعالسازی واکنش جذب هیدروژن با استفاده از رابطه آرنیوس در حدود H_2 ۲۴/۱۱ kJ/mol تخمین زده می شود. نتایج بدست آمده، توافق خوبی با مطالعات دیگران دارد.

Study of the hydrogen absorption properties of $LaNi_5$ Intermetallic Alloy

Sarhaddi, Reza[1]; Zareii, Seyyed Mojtaba[1]; Arabi, Hadi[1,2]; Pourarian, Faiz[3]

[1]Magnetism and superconducting research Lab., Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand
[2]Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad
[3]Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States

Abstract

In this paper, the hydrogen absorption properties of $LaNi_5$ alloy have been investigated by Sievert's volumetric method. According to results of pressure-composition-temperature curves, with increasing of temperature, the hydrogen absorption capacity and plateau pressure decrease and increase, respectively. The enthalpy (-29.98 ± 0.38 kJ/molH_2) and entropy (-104.98 ± 1.21 J/K molH_2) of $LaNi_5H_x$ hydride formation were calculated using Van't Hoff equation. The rate constant of hydrogen absorption reaction at different temperature were obtained using Jander diffusion model (JDM) that confirmed an increase in hydrogen absorption rate with temperature. The activation energy for hydrogen absorption reaction was estimated by Arrhenius relationship about 24.11 kJ/mol.H_2. The obtained results are in good agreement with others.

PACS No 89

مقدمه

در میان روش‌های متداول ذخیره‌سازی هیدروژن از جمله روش های گاز فشرده و هیدروژن مایع، ذخیره هیدروژن در هیدریدهای فلزی برگشت‌پذیر به علت ایمنی بالا، چگالی ذخیره سازی حجمی بالا، دما و فشار کاری مناسب، در دهه‌های اخیر، مورد توجه محققین قرار گرفته است. هیدریدهای فلزی به عنوان ماده ذخیره‌کننده هیدروژن جهت استفاده در پیل‌های سوختی و موتورهای احتراق داخلی، مبدل‌های انرژی و همچنین به‌عنوان

الکترود در باتری‌های Ni-MH کاربرد گسترده‌ای دارند [۱]. در این میان، ترکیب $LaNi_5$ به علت ظرفیت جذب حجمی بالا، فعال-سازی آسان، پایداری متوسط، خواص الکتروشیمیایی عالی، سینتیک مناسب و همچنین فشار فلاتی متوسط در دمای اتاق یکی از گزینه‌های مناسب می‌باشد [۲].

در بخش اول این کار پژوهشی، ویژگی های ساختاری، میکروسکوپی و مغناطیسی آلیاژ $LaNi_5$ بررسی شد. در این مقاله، ویژگی های هیدروژنی این آلیاژ در دماها و فشارهای مختلف بررسی شده است.

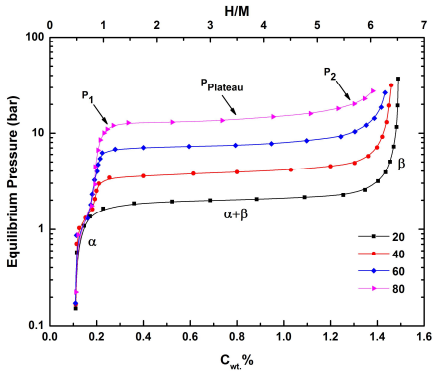
جزئیات اندازه گیری های هیدروژنی

کلیه ویژگی های هیدروژنی این آلیاژ بر اساس روش حجمی و با استفاده از دستگاه سیورت اندازه گیری شده است. در این روش، مقدار هیدروژن جذب شده توسط نمونه در یک دمای مشخص را میتوان با دانستن حجم های درگیر در سیستم و بر اساس تغییرات فشار هیدروژن بدست آورد. لازم به ذکر است تمامی مراحل طراحی، ساخت و کالیبراسیون این دستگاه در داخل کشور و در آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی دانشگاه بیرجند انجام شده است. برای شروع اندازه گیری ها، ابتدا یک تکه از آلیاژ $LaNi_5$ با جرم حدود ۲ گرم در داخل یک حجم مشخصی از دستگاه (رآکتور) جایگذاری شد. در ادامه کل حجم های درگیر در سیستم، چندین بار با گاز هلیوم شستشو داده شد و سپس تا حدود $۱۰^{-۲}$ میلی بار توسط یک پمپ روتاری تخلیه شد. قبل از شروع اندازه گیری های هیدروژنی باید نمونه فعالسازی شود: برای این منظور، ابتدا آلیاژ به مدت ۲ ساعت در دمای $۴۰۰\ ^{o}C$ گاززدایی شد تا گازهای نامطلوب مثل اکسیژن، بخار آب از سطح ذرات آلیاژ جدا شوند. پس از این، آلیاژ به مدت یک ساعت در دمای اتاق، تحت فشار هیدروژن ۶۰ bar قرار گرفت و سپس در دمای $۴۰۰\ ^{o}C$ و به کمک پمپ خلاء هیدروژن زدایی شد. این عمل چندین بار تکرار شد تا زمانیکه ظرفیت هیدروژن جذب شده توسط نمونه ثابت شود. در این حالت اصلاحاً گفته می شود نمونه فعال شده است. پس از اطمینان از فعالسازی آلیاژ و هیدروژن زدایی کامل نمونه، منحنی های فشار- ترکیب- دما (PCT) در دماهای مختلف اندازه گیری شد. برای اندازه گیری هر نقطه مشخص از این منحنی ها، یک فشار هیدروژنی خاص به نمونه اعمال می شود و آنقدر صبر می کنیم تا فشار بالای سر نمونه به یک مقدار تعادلی ثابت برسد. با دانستن تغییرات فشار سیستم نسبت به حالت اولیه، میتوان درصد هیدروژن جذب شده، Cwt.% (نسبت جرم هیدروژن جذب شده به جرم هیدرید شکل گرفته)، توسط نمونه را محاسبه کرد. برای اندازه گیری نقطه بعد، یک فشار هیدروژنی بالاتر به نمونه اعمال شده و دوباره زمان کافی اجازه داده می شود تا فشار سیستم به حالت تعادل برسد. این اندازه گیری ها، آنقدر تکرار می شود تا نمونه به حالت اشباع برسد یعنی با افزایش فشار هیدروژن، نمونه دیگر جذب نکند. برای اندازه گیری های فرآیند سینتیک جذب در هر دما، ابتدا دمای نمونه در مقدار مشخص ثابت شد و سپس نمونه در معرض یک فشار هیدروژن ثابت قرار گرفت. با ثبت تغییرات فشار سیستم در یک حجم مشخص، می توان مقدار هیدروژن جذب شده توسط نمونه را با گذشت زمان اندازه گیری کرد.

نتایج

منحنی های فشار-ترکیب- دما (PCT)

منحنی های فشار-ترکیب-دما اندازه گیری شده برای آلیاژ $LaNi_5$ در دماهای ۲۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: منحنی های فشار- ترکیب- دما (PCT) جذب هیدروژن برای آلیاژ $LaNi_5$ در دماهای مختلف

همه ایزوترم ها، سه منطقه فازی مشخص را نشان می دهند: (الف) منطقه α (ب) منطقه α+β یا منطقه فلاتی (plateau

region) و (ج) منطقه β. در منطقه α، هیدروژن ها به صورت رندوم و اصلاحاً به صورت محلول- جامدی در نمونه ذخیره می شوند. در منطقه β، هیدروژن ها با یک نظم مشخص در درون یک سری موقعیت بین جایگاهی قرار می گیرند. در منطقه میانی α+β، بخشی از هیدروژن ها به صورت کاتوره ای و بخشی با یک آرایش بلوری خاص جذب شبکه بلوری نمونه می شوند.

به کمک این ایزوترم ها می توان بیشینه ظرفیت جذب هیدروژن، مقدار هیدروژن برگشت پذیر و فشار فلاتی آلیاژ $LaNi_5$ را در هر دما بدست آورد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

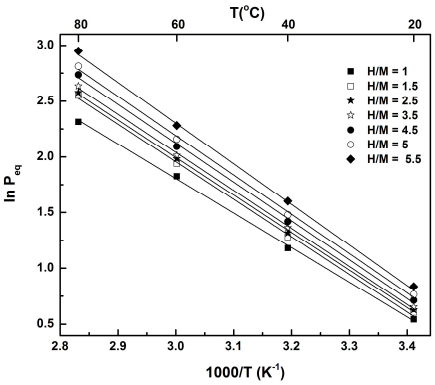
جدول ۱: فشار فلاتی و ظرفیت جذب آلیاژ $LaNi_5$ در دماهای مختلف

دما (°C)	فشار فلاتی (bar)	ماکزیمم ظرفیت هیدروژن جذب شده (Cwt.%)	ظرفیت هیدروژن برگشت پذیر ذخیره شده (Cwt.%)
۲۰	۲/۵۰	۱/۴۹	۱/۲۵
۴۰	۳/۹۴	۱/۴۵	۱/۱۵
۶۰	۷/۳۸	۱/۴۳	۱/۱۰
۸۰	۱۳/۹۸	۱/۳۸	۱/۰۲

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای نمونه، ماکزیمم ظرفیت هیدروژن جذب شده و همچنین مقدار هیدروژن برگشت پذیر آلیاژ کاهش پیدا می کند. از طرفی، فشار فلاتی آلیاژ با افزایش دما زیاد می شود. علت این نتایج را می توان بدین صورت توضیح داد: هر چه دمای کاری نمونه افزایش می یابد، هیدروژن های بیشتری در حین فرآیند جذب از سطح نمونه واجذب می شوند [۳]. در نتیجه مقدار کل هیدروژن جذب شده توسط نمونه (ماکزیمم ظرفیت جذب) و همچنین مقدار هیدروژن برگشت پذیر کاهش پیدا می کند. این کاهش ظرفیت جذب هیدروژن، باعث افزایش فشار هیدروژن بالای سر نمونه و بخصوص فشار فلاتی نمونه می شود [۳]. از طرفی آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) برهم کنش هیدروژن با آلیاژ را می توان به کمک فشار فلاتی منطقه (α+β) و با استفاده از معادله ونت هوف بدست آورد:

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \qquad (۱)$$

با رسم تابع لگاریتمی فشار تعادلی (P_{eq}) در دماهای مختلف و برازش خطی داده ها، می توان آنتالپی و آنتروپی واکنش جذب هیدروژن را به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط بدست آورد. به دلیل اینکه منطقه فلاتی α+β در منحنی های PCT دارای شیب می باشد و برای دقت بیشتر، منحنی های ونت هوف در نقاط مختلف منطقه فلاتی رسم شده است (شکل ۲). در نهایت مقادیر آنتالپی و آنتروپی را می توان با میانگین گیری از مقادیر بدست آمده حساب کرد.



شکل ۲: منحنی های ونت هوف آلیاژ $LaNi_5$ در نقاط مختلف منطقه فلاتی

مقادیر آنتالپی و آنتروپی بدست آمده در این کار به همراه نتایج گزارش شده در مقالات دیگران، در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: آنتالپی و آنتروپی هیدرید $LaNi_5H_x$

جزئیات	ΔH (kJ/mol H_2)	ΔS (J/K.mol H_2)
کار حاضر	-۲۹/۹۸±۰/۳۸	-۱۰۴/۹۸±۱/۲۱
کارهای دیگران	-۳۰/۳۱ [a]	-۱۰۸/۱ [a]
	-۲۹/۶۲ [b]	-۱۰۵/۷۸ [b]

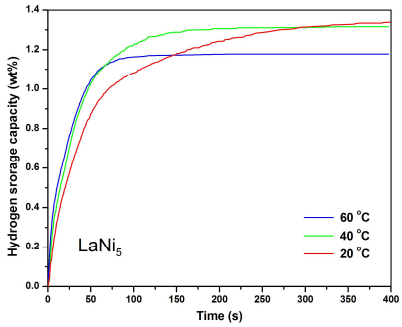
[a] مرجع [۴] ، [b] مرجع [۵].

مقادیر بدست آمده در توافق خوبی با نتایج گزارش شده می باشد. از طرفی آنتالپی تشکیل هیدرید $LaNi_5H_x$ منفی بدست آمده است. این نتیجه بیان می کند که واکنش هیدروژن با آلیاژ $LaNi_5$، یک واکنش گرمازا می باشد. این مهم در حین آزمایش نیز تایید می شود چرا که هنگام واکنش هیدروژن با نمونه، بدنه رآکتور حاوی نمونه گرم می شود.

سینتیک جذب هیدروژن

سینتیک جذب آلیاژ $LaNi_5$ بعد از ۳۰ چرخه جذب/واجذب هیدروژن در فشار اولیه ۴۰ bar و در دماهای مختلف اندازه گیری شد (شکل ۳). همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما، سرعت واکنش جذب هیدروژن زیاد می شود. این مطلب را به لحاظ

ریاضی می توان بر اساس رابطه آرنیوس توجیه کرد. به لحاظ فیزیکی، دما به عنوان یک کاتالیزور باعث می شود تا تجزیه هیدروژن مولکولی به هیدروژن اتمی در سطح ذرات آلیاژ سریعتر صورت گرفته و در نتیجه سرعت جذب هیدروژن اتمی در نمونه افزایش پیدا می کند. از طرفی با افزایش دمای کاری نمونه، ظرفیت جذب نمونه کاهش پیدا می کند که در توافق با نتایج منحنی PCT است [۳].



شکل ۳: سینتیک جذب آلیاژ $LaNi_5$ در فشار اولیه ۴۰ bar و دماهای مختلف

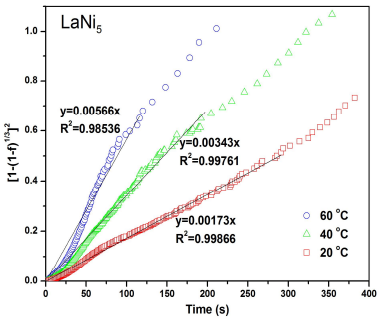
برای ارزیابی کمی و تعیین مکانیزم واکنش سینتیک جذب هیدروژن در آلیاژ$LaNi_5$، از مدل نفوذ Jander استفاده شد. در این مدل، فرآیند نفوذ به عنوان تنها مکانیزم کنترلی سرعت جذب هیدروژن فرض می شود. بر اساس این مدل، تابعیت زمانی کسر هیدروژن واکنش داده (f) به صورت زیر است:

$$f(t) = 1-(1-\sqrt{kt})^3 \qquad (۲)$$

که در آن k معرف ثابت سرعت واکنش جذب هیدروژن با نمونه است که به دما و فشار اعمالی به نمونه بستگی دارد. با رسم منحنی $[1-(1-(f(t))^{1/3}]^2$ بر حسب زمان و برازش خطی آن، می توان ثابت سرعت واکنش جذب در هر دما را از روی شیب این خط پیدا کرد. نتایج برازش داده های تجربی با مدل Jander در شکل ۴ نشان داده شده است. ثابت سرعت واکنش جذب هیدروژن در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ^oC به ترتیب عبارتند از $^{-1}$(میلی ثانیه) ۱/۷۳، ۳/۴۳ و ۵/۶۶. این داده ها نشان می‌دهد بازای افزایش دما با گام ۲۰ درجه سانتی گراد، سرعت واکنش جذب در حدود ۲–۱/۵ برابر افزایش می یابد. انرژی فعالسازی واکنش جذب هیدروژن را می توان به کمک رابطه آرنیوس بدست آورد:

$$k = A\, e^{(\frac{-E_a}{RT})} \qquad (۳)$$

که در آن، E_a معرف انرژی فعالسازی است. با رسم مقادیر ln(k) بر حسب 1/T و برازش خطی آن، می توان انرژی فعالسازی را بدست آورد. مقدار بدست آمده عبارتست از ۲۴/۱۱ kJ/mol H_2 که در توافق خوبی با مقدار گزارش شده توسط Muthukumar و همکارانش (۲۷/۷ kJ/mol H_2) می باشد [۶].



شکل ۴: داده های $[1-(1-f)^{1/3}]^2$ بر حسب زمان (t) در دماهای مختلف

نتیجه گیری

افزایش دمای کاری نمونه به ترتیب باعث کاهش و افزایش در ظرفیت های جذب و فشار فلاتی آلیاژ $LaNi_5$ می شود. آنتالپی بدست آمده برای واکنش جذب هیدروژن منفی است که نشان دهنده گرمازا بودن این واکنش است. از طرفی سرعت جذب هیدروژن با دما افزایش می یابد.

مرجع‌ها

[۱] V. Iosub, M. Latroche, J. M. Joubert and A. Percheron-Guégan; "Optimisation of $MmNi_{5-x}Sn_x$ (Mm = La, Ce, Nd and Pr, 0.27 <x < 0.5) compositions as hydrogen storage materials"; *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, (2006) 101-108.

[۲] C. Da-li, C. De-min, L. Yi, M. Lei, L. Man-qi and Y. Ke; "Structure and hydrogen storage performance of LaNi0.25Al0.75 alloy"; *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China* **21**, (2011) 517-522.

[۳] T.B. Zhang, X.F. Wang, R. Hu, J.S. Li, X.W. Yang, X.Y. Xue, H.Z. Fu; "Hydrogen absorption properties of $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ intermetallic compounds", *Int. J. Hydrogen Energy* **37(3)**, (2012) 2328-2335.

[۴] J. Payá, A. Freni, J.M. Corberán and V. Compañ; "Hydriding kinetics of $LaNi_5$ using Nucleation-growth and Diffusion Models"; *J. New Mat. Electrochem. Systems* **15(4)**, (2012) 293-300.

[۵] H. Dhaou, F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben Nasrallah and J. Lamloumi; "Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by $LaNi_5$ and two related pseudobinary compounds"; *Int. J. Hydrogen Energy* **32(5)**, (2007) 576-587.

[۶] P. Muthukumar, A. Satheesh, M. Linder, R. Mertz and M. Groll; "Studies on hydriding kinetics of some La-based metal hydride alloys"; *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, (2009), pp. 7253-7262.