

## اثر جذب هیدروژن بر روی ساختار بلوری و الکترونی هیدرید فلزی $\text{LaNi}_5$

زارعی، سید مجتبی<sup>۱</sup>؛ عربی، هادی<sup>۱,۲\*</sup>؛ پورآرین، فائز<sup>۳</sup>

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

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

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

\*arabi\_h@yahoo.com

### چکیده

در این مقاله، ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و گرمای تشکیل ترکیب  $\text{LaNi}_5$  و هیدرید آن، در حالت اشباع کامل هیدروژن (فاز  $\beta$ )، با استفاده از نظریه تابعی چگالی مطالعه شد. نتایج محاسبات نشان می‌دهد که جذب هیدروژن در مکان‌های بین‌جایگاهی اتم‌ها، سبب افزایش حجم شبکه بلوری و کاهش سختی نمونه هیدریدی می‌شود. بررسی ساختار نواری، طبیعت فلزی هر دو ترکیب را تایید می‌کند و اثری از پیوندهای جهتی دیده نمی‌شود. محاسبات گرمای تشکیل (آنتالپی) ترکیبات نیز بیانگر آن است که شکل‌گیری هر دو ترکیب از نقطه نظر ترمودینامیکی مطلوب می‌باشد. نتایج بدست آمده در این مطالعه، با سایر گزارش‌های ارائه شده در مقالات، سازگاری خوبی دارد.

## Effect of hydrogen absorption on crystal structure and electronic properties of $\text{LaNi}_5$ metal hydride

Zareii, Seyyed Mojtaba<sup>1</sup>; Arabi, Hadi<sup>1,2,\*</sup>; Pourarian, Faiz<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Magnetism and Superconducting Research Lab., Department of Physics Faculty of Sciences, University of Birjand

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

<sup>3</sup>Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States

\*arabi\_h@birjand.ac.ir

### Abstract

*In this paper, the structural, electronic and energetic properties of  $\text{LaNi}_5$  and its hydride, for the completely hydrogen saturation state ( $\beta$  phase) were studied using Density Functional Theory (DFT). The calculated results show that the hydrogen absorption in the interstitial sites causes the expansion of crystal volume and also reduces the hardness of material. The band structure calculations reveal the metallic character for parent compound and its hydride, and no significant directional bonds are evident. The calculations of heat of formation values also indicate that the formation of both compounds is favorable from the thermodynamic point of view. The obtained results are in good agreement with other reported values.*

PACS No. 61.00, 71.15, 71.20

هیدریدهای فلزی، ترکیب  $\text{LaNi}_5$  بعلت خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی مطلوب، یکی از گزینه‌های مناسب برای مصارف کاربردی می‌باشد [۲]. ترکیب  $\text{LaNi}_5$  در دمای اتاق و در فشار حدود ۵۰ bar هیدرید  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.9}$  را شکل می‌دهد [۳]. در این مقاله خواص ساختاری، الکترونی و گرمای تشکیل ترکیب  $\text{LaNi}_5$

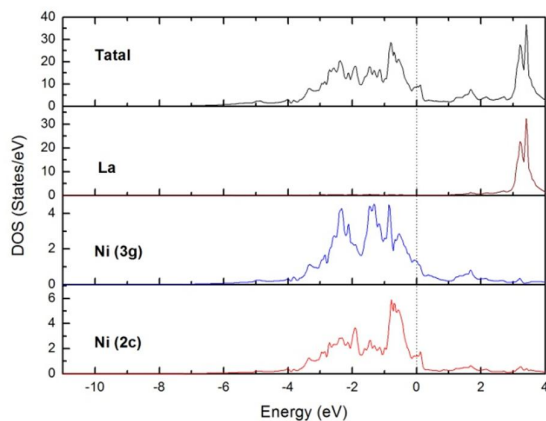
### مقدمه

هیدریدهای فلزی، به عنوان ماده جاذب هیدروژن، بعلت کاربردهای گسترده‌شان در پیل‌های سوختی و موتورهای احتراق داخلی، باتری‌های Ni-MH، پمپ‌های حرارتی و مبدل‌های انرژی زمینه تحقیقاتی کاربردی گسترده‌ای را ایجاد کرده‌اند [۱]. در میان

که با شکل‌گیری هیدرید، از سختی نمونه کاسته می‌شود که با اثرات پودرشدگی مشاهده شده در هیدرید آن، در فرایند جذب گاز هیدروژن، سازگار است. نتایج این بخش توافق خوبی با سایر مقالات گزارش شده دارد. شکل ۱ منحنی چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) اتم‌های La، Ni مکان‌های 3g و 2c را در ترکیب  $\text{LaNi}_5\text{H}_v$  نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که سهم غالب در نوارهای اشغال شده در  $\text{LaNi}_5$ ، مربوط به حالت‌های  $\text{Ni } 3d$  است که بطور کامل پر نیست. سهم اتم La در زیر تراز فرمی خیلی کم است؛ اما در بالای تراز فرمی و در انرژی حدود  $3/3 \text{ eV}$  سهم زیادی دارد که مربوط به حالت‌های  $\text{La } 4f$  اشغال نشده می‌باشد. جدول ۱: مقادیر پارامترهای شبکه، مدول حجمی و انرژی هم‌دوسی ترکیب مادر و هیدرید آن.

	$\text{LaNi}_5$		$\text{La}_2\text{Ni}_3\text{H}_{12}$	
	کار حاضر	دیگران	کار حاضر	دیگران
a (Å)	5/008	5/017 <sup>a</sup>	5/4120	5/409 <sup>a</sup>
c (Å)	3/979	3/986 <sup>a</sup>	8/6047	8/60 <sup>a</sup>
$B_0$ (GPa)	138	139 <sup>b</sup>	130	121 <sup>d</sup>
$E_{\text{cohesive}}$ (eV/atom)	-5/31	-5/21 <sup>c</sup>	-	-

<sup>a</sup> مرجع [7]، <sup>b</sup> مرجع [8]، <sup>c</sup> مرجع [9]، <sup>d</sup> مرجع [10]



شکل ۱: منحنی DOS کل و جزئی برای اتم‌های La و Ni در ترکیب  $\text{LaNi}_5$

شکل ۲: منحنی DOS را برای اوربیتال d اتم Ni در ترکیب  $\text{LaNi}_5$  و در حالت خالص (نیکل بلوری) نشان می‌دهد. پهنای نوار Ni-d در ترکیب ( $3/7 \text{ eV}$ ) کمتر از مقدار آن در حالت خالص ( $4/3 \text{ eV}$ ) است که با نتایج XPS و UPS آن‌ها به خوبی توافق دارد [10] و

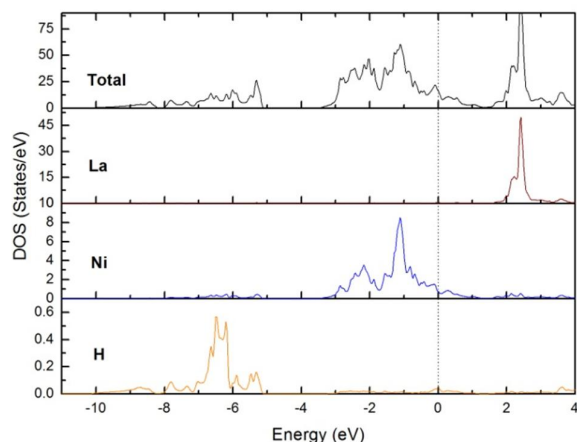
و هیدرید آن در حالت اشباع کامل  $\text{LaNi}_5\text{H}_v$ ، با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته بعلاوه اوربیتال‌های جایگزیده (نرم افزار Wien2k) بررسی می‌شود.

## ساختار بلوری و جزئیات روش محاسبات

نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که ترکیب مادر  $\text{LaNi}_5$  ساختار هگزاگونال نوع  $\text{CaCu}_5$  (گروه فضایی P6/mmm) دارد [2]. در این ترکیب اتم‌های La، Ni نوع اول و Ni نوع دوم، به ترتیب، در مکان‌های  $1a(0,0,0)$ ،  $3g(0,0,0)$  و  $6h(0,0,0)$  قرار دارند [2]. با این حال هیدرید فلزی  $\text{LaNi}_5\text{H}_v$  در ساختار هگزاگونال با گروه فضایی P31c متبلور می‌شود [4]. اندازه سلول واحد هیدرید این ترکیب، نسبت به ترکیب مادر خودش در راستای c دو برابر شده است ( $\text{La}_2\text{Ni}_3\text{H}_{12}$ ) و جمعا 26 اتم دارد. محاسبات ساختار الکترونی این ترکیبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی Wien2k [5] انجام شد. برای پتانسیل همبستگی-تبادلی از تقریب گرادیان تعمیم یافته (PBE96) [6] استفاده شد. برای شبیه‌سازی ترکیب مادر، مقادیر بهینه  $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$  و  $G_{\text{max}}$  برابر 7 و 14 و برای هیدرید آن مقادیر 5 و 18 انتخاب شدند. این مقادیر بهینه با استفاده از ملاک همگرایی انرژی بدست آمدند.

## نتایج و بحث

برای شروع محاسبات از پارامترهای شبکه تجربی [7] استفاده شد و در ادامه ثابت‌های شبکه و مکان اتمی بهینه، با کمک اصل کمینه-سازی انرژی، محاسبه شدند (جدول ۱). نتایج نشان می‌دهد که در اثر جذب هیدروژن توسط نمونه، ثابت‌های شبکه و در نتیجه حجم آن در مقایسه با ترکیب مادر ( $\text{LaNi}_5$ ) افزایش می‌یابد که علت آن قرار گرفتن اتم‌های هیدروژن در موقعیت بین جایگاهی اتم‌ها می‌باشد. درصد انبساط شبکه، در اثر هیدروژن دهی، برای هیدرید شکل گرفته  $\text{LaNi}_5\text{H}_v$  نسبت به ترکیب مادر  $\text{LaNi}_5$ ، حدود 25/73 درصد بدست آمد که در توافق بسیار خوبی با مشاهدات تجربی (25 درصد) است. نتایج مدول حجمی نیز نشان می‌دهد

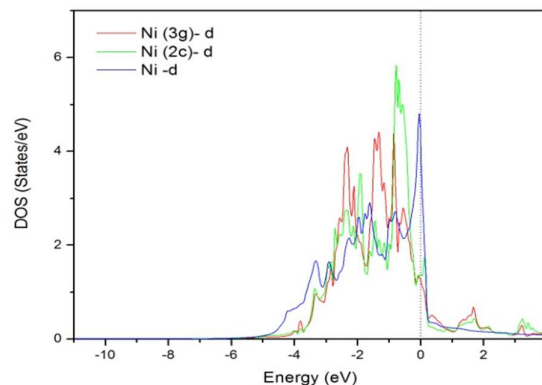


شکل ۴: منحنی DOS کل و جزئی برای اتم‌های La، Ni و H در ترکیب  $\text{La}_7\text{Ni}_{11}\text{H}_{14}$  (فاز P31c).

مادر، کم می‌شود که بعلت جذب هیدروژن و افزایش حجم شبکه هیدرید می‌باشد. با توجه به چگالی حالت‌های الکترونی در تراز فرمی،  $N(E_F)$ ، ضریب گرمای ویژه الکترونی  $\gamma$  برای ترکیب  $\text{LaNi}_5$  و هیدرید  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$  به ترتیب برابر  $21/2$  و  $17/54$  mJ/molK<sup>2</sup> بدست آمد که با اندازه‌گیری‌های انجام شده روی ظرفیت گرمایی [۱۰] سازگار است.

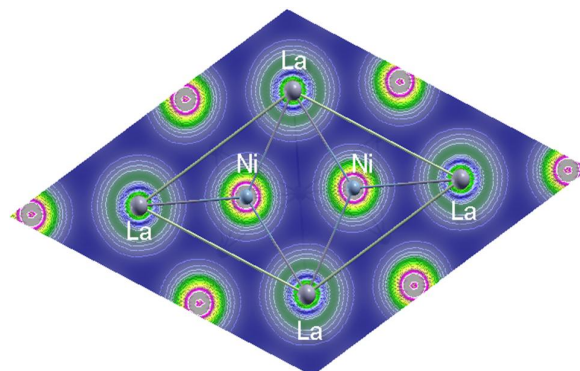
شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب ساختار نواری ترکیب مادر و هیدرید آن را نشان می‌دهند. نتایج بدست آمده از ساختارهای نواری نشان می‌دهند که هر دو ترکیب خاصیت فلزی دارند. در اثر جذب هیدروژن توسط ترکیب، حالت‌های جدیدی که شدید جایگزیده هستند ظاهر می‌شوند که سهم غالب برای آن‌ها، مربوط به حالت‌های s اتم هیدروژن و d (و تا حد کمتری s و p) اتم نیکل می‌باشد. برای ترکیب هیدریدی، در گستره انرژی حدود ۵- تا ۱۰- الکترون ولت، تعداد ۱۴ نوار دیده می‌شود که بعلت هیبریداسیون حالت‌های s اتم هیدروژن با حالت‌های d اتم Ni و تا حد کمتری با La می‌باشد.

ممکن است به سبب افزایش همپوشانی اوربیتال d اتم‌های Ni (نزدیک‌ترین اتم همسایه) در ترکیب، بعلت کاهش فاصله بین اتمی، نسبت به حالت خالص باشد.



شکل ۵: منحنی DOS حالت‌های Ni-d در ترکیب و در حالت خالص

شکل ۳ منحنی چگالی الکترونی حالت‌های ظرفیت را اطراف اتم‌های La و Ni در ترکیب  $\text{LaNi}_5$  (در صفحه  $z=0$ ) نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود شدت و تراکم الکترونی در نزدیک هسته‌ها زیاد می‌باشد و پیوند بین آن‌ها فلزی است و آثاری از پیوند جهتی مشاهده نمی‌شود که در توافق با منحنی DOS (شکل ۱) می‌باشد.



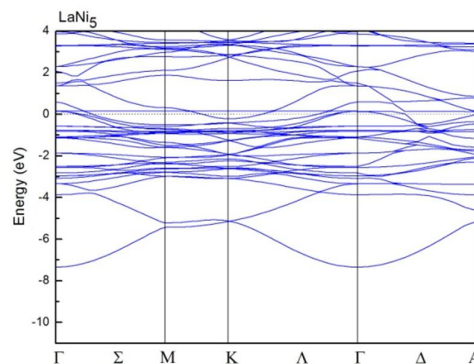
شکل ۳: چگالی الکترونی ظرفیت ترکیب  $\text{LaNi}_5$  در صفحه  $Z=0$

شکل ۴ منحنی DOS کل و جزئی را در ترکیب  $\text{La}_7\text{Ni}_{11}\text{H}_{14}$  نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود در اثر جذب هیدروژن، در منحنی DOS کل ترکیب، حالت‌های شدیداً جایگزیده (بین ۵- تا ۱۰- الکترون ولت) ظاهر می‌شوند که بوسیله گاف نواری در حدود ۱/۸ eV از حالت‌های بعدی (حالت‌های d اتم Ni) جدا شده‌اند. علاوه بر این پهنای نوار Ni-d در اثر هیدروژن‌دهی، در مقایسه با ترکیب

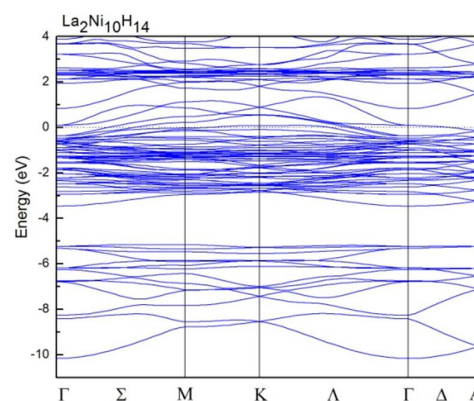
آن،  $\text{LaNi}_5\text{H}_v$ ، با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته بعلاوه اوربیتال‌های جایگزیده (نظریه تابعی چگالی) انجام شد. نتایج بدست آمده برای پارامترهای شبکه و دیگر خواص فیزیکی و ترمودینامیکی از قبیل مدول حجمی، انرژی همدوسی و آنتالپی توافق خوبی با نتایج مقالات گزارش شده دارند. نتایج محاسباتی بیانگر آن است که شکل‌گیری هر دو ترکیب از نقطه نظر ترمودینامیکی مطلوب بوده و در اثر جذب هیدروژن توسط نمونه، حجم شبکه افزایش می‌یابد. علاوه براین، پیش‌بینی می‌شود که هیدروژن‌دهی، سختی نمونه هیدریدی را کاهش دهد. انتظار چنین رفتاری در مشاهدات تجربی، بصورت اثرات پودر شدگی آلیاژ در اثر جذب هیدروژن به‌خوبی مشاهده شده است.

### مرجع‌ها

- [۱] D. Chen, G.X. Li, D.L. Zhang and T. Gao; "Electronic structure of the  $\text{LaNi}_5\text{-xGax}$  intermetallic compounds"; *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* **21**, (2008) 157-162.
- [۲] J.Y. Xie and N.X. Chen; "Site preference and structural transition of  $\text{R}(\text{Ni}, \text{M})_5$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ), ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$ )"; *Journal of Alloys and Compounds* **381**, (2004) 1-8.
- [۳] F.A. Kuijpers, H.H. van Mal; "Sorption hysteresis in the  $\text{LaNi}_5\text{-H}$  and  $\text{SmCo}_5\text{-H}$  systems"; *Journal of the Less Common Metals* **23**, (1971) 395-398.
- [۴] C. Lartigue, A. Le Bail, A. Percheron-Gue'gan, "A new study of the structure of  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.7}$  using a modified Rietveld method for the refinement of neutron powder diffraction data"; *Journal of the Less Common Metals* **129**, (1987) 65-76.
- [۵] www.wien2k.at
- [۶] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof; "Generalized Gradient Approximation Made Simple"; *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
- [۷] Y. J. Zhao and A. J. Freeman; "Accurate heat of formation for fully hydrided  $\text{LaNi}_5$  via the all-electron full-potential linearized augmented plane wave approach"; *J. Appl. Phys* **102**, (2007) 033518.
- [۸] J.C. Crivello, M. Gupta; "Relationship between compressibility and hydrogen absorption in some Haulcke compounds"; *Journal of Alloys and Compounds* **404-406**, (2005) 565-569.
- [۹] WU Yeqiong and YAN Mufu; "Electronic structure and properties of  $\text{LaNi}_5$  compound from first principles"; *RARE METALS* **29**, (2010) 351-354.
- [۱۰] L.G. Hector Jr., J.F. Herbst, T.W. Capehart; "Electronic structure calculations for  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$ : energetics and elastic properties"; *Journal of Alloys and Compounds* **353**, (2003) 74-85.



شکل ۵: ساختار نواری ترکیب  $\text{LaNi}_5$



شکل ۶: ساختار نواری ترکیب  $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$  (فاز P31c).

آنتالپی تشکیل ترکیبات  $\text{LaNi}_5\text{H}_v$  و  $\text{LaNi}_5$  را می‌توان با استفاده از روابط زیر بدست آورد:

$$\Delta H_{\text{LaNi}_5} = E(\text{LaNi}_5) - [E(\text{La}) + 5E(\text{Ni})] \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{LaNi}_5\text{H}_7} = \frac{1}{7} [E(\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}) - 2E(\text{LaNi}_5)] - E(\text{H}_2) \quad (2)$$

این مقادیر برای ترکیب مادر و هیدرید آن، به ترتیب برابر  $-۲۶/۵۵$  و  $-۳۰/۳۱$   $\text{kJ}/(\text{mol-H}_2)$  بدست آمدند که توافق بسیار خوبی با نتایج گزارش شده دارند [۱۰]. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که شکل‌گیری هر دو ترکیب از نقطه نظر ترمودینامیکی مطلوب بوده و این ترکیبات پایدار می‌باشند.

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، محاسبات اصول اولیه خواص ساختاری، الکترونی و گرمای تشکیل ترکیب مادر  $\text{LaNi}_5$  و آلیاژ هیدریدی