

مطالعه اولیه آلانایتهای قلیایی به روش ابتدا به ساکن، برای کاربردهای ذخیره سازی هیدروژن

ادیمی، سمیرا^۱؛ عربی، هادی^۱؛ قربانی، شعبان رضا^۱؛ پورآرین، فائز^۲

^۱ آزمایشگاه تحقیقاتی انرژی های تجدید پذیر، مغناطیس و نانوتکنولوژی، دانشکده فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد

^۲ دانشکده علوم مواد و مهندسی، دانشگاه کارنگی ملون، پیتسبورگ، امریکا

چکیده

در این مطالعه با استفاده از روش تابع چگالی به بررسی خواص ساختار و الکترونی هیدریدهای قلیایی آلومینیوم به عنوان کاندیدهای مناسبی برای ذخیره سوخت هیدروژنی پرداخته ایم. در همه ساختارها کاتیون های قلیایی با ۴ تا ۸ گروه یونی $[AlH_4]$ احاطه شده اند. در نمودار چگالی حالتها به وضوح دیده می شود که همه ترکیبات عایق و با گاف نواری بین ۰/۵۹ تا ۵/۱ eV مقدار می باشند.

Initial investigation of Alkali Alanates by AB-initio Methods for Hydrogen storage applications

Adimi, Samira¹; Arabi, Hadi¹; Ghorbani, Shabanreza¹; Pourarian, Faiz²

¹Renewable energies, Magnetism and Nanotechnology Research Lab., Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

²Department of Materials Science and Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pa USA

Abstract

In this study, we used density functional theory to investigate the geometric and electronic structure of Alkali Aluminum Hydrides as a good candidate for hydrogen storage. In all structures, the Alkali cations are surrounded by 4 to 8 $[AlH_4]$ ionic groups. It is clear from the density states plots that all the structures are insulators with band gap of 0.59 to 5.1eV.

PACS No. 71

مولکولی، تبدیل می شود که در برخی از این مواد و معمولا در حضور کاتالیزور، این واکنش می تواند برگشت پذیر باشد. هیدریدهای آلومینیوم بر پایه فلزات قلیایی، از ترکیب یک گروه یونی باردار $[AlH_4]$ و کاتیون های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی تشکیل شده اند. ساختار دسته اول از این مواد به صورت $MAIH_4$ (M=Na, Li, K) است و به خاطر درصد هیدروژن بالا در ساختار ذاتی آنها پتانسیل بالایی برای ذخیره هیدروژن در دماهای متوسط را دارند، بنابراین برای کاربردهای عملی^۲ امن و با بازده بالا، گزینه مناسبی به نظر می رسند.

مقدمه

در محدوده گسترده ای از مواد با قابلیت ذخیره هیدروژن، ترکیبهای با گروه $[AlH_4]$ و $[BH_4]$ در سالهای اخیر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته اند. این مواد در دسته هیدریدهای فلزی سبک^۱ یا کمپلکس جای می گیرند و هیدروژن اتمی پس از ورود به داخل ساختار جامد، با اتمهای تشکیل دهنده، پیوند یونی یا کوآلانس برقرار می کند، بنابراین هیدروژن بخشی از شبکه میزبان محسوب می شود. هنگام استخراج هیدروژن از این ساختارها، هیدرید کمپلکس به دو یا چند ترکیب مجزا شامل هیدروژن

بحث و تحلیل نتایج

در جدول ۱ ویژگی های ساختاری ترکیب، از جمله نوع ساختار، طول پیوندها، اندازه سلول اولیه و محل قرارگیری اتمها در شبکه برای ساختارهای با کمترین انرژی گزارش شده اند. داده های نهایی، تطابق بسیار خوبی با نتایج تجربی نشان می دهند. کمترین طول پیوند Al-H مربوط به ترکیب LiAlH_4 و بیشترین مقدار مربوط به NaAlH_4 می باشد. با افزایش سایز کاتیون، طول پیوند M-H و عدد هم آرایی افزایش می یابد. این افزایش با در نظر گرفتن ساختار فضایی ماده به سادگی قابل توجیه است زیرا کاتیون بزرگتر جای بیشتری می گیرد که منجر به پیوندهای بلندتر و عدد هم آرایی بیشتر می شود.

از بررسی نمودارهای چگالی حالات عناصر قلیایی با نمودارهای چگالی حالات کمپلکس در ترکیب آلانیتی مشاهده می شود که عنصر قلیایی یک الکترون به AlH_4 بخشیده و بنابراین یک کاتیون مثبت تشکیل شده است. از بررسی چگالی حالات جزئی عناصر در شکل ۱ به وضوح دیده می شود که حالت های عنصری، توزیع اکثریتی در نوارهای هدایت دارند و این باند با اوربیتالهای Al و M پر می شود. حالات H-s و Al-p در یک محدوده انرژی قرار می گیرند و برای ایجاد اوربیتال های sp و تشکیل پیوند کووالانسی مناسب اند. بنابراین توقع تشکیل یک گروه $[\text{AlH}_4]$ و یک برهم کنش غیر کووالانسی بین عنصر M و این بلوک را داریم.

سدیم آلومینیوم هیدرید یا آلانیت سدیم با درصد وزنی نسبتا بالای هیدروژنی در ساختار خود (۷/۴wt%) در سالهای اخیر، همواره در مرکز توجهات و بررسی های علمی بسیاری بوده است. ساختار تتراگونال NaAlH_4 حاوی AlH_4 با واپیچش بسیار کم است و طول همه پیوندهای Al-H تقریبا 1.6378 \AA می باشد. گاف ماده برابر با 4.72 eV و بنابراین عایق است.

با جایگذاری کاتیون Li^+ به جای Na^+ در ترکیب بالا چگالی به مقدار تئوری ۱۰/۴ wt% افزایش می یابد. از آنجا که LiAlH_4 سبک ترین آلانیت موجود در این خانواده است، مهمترین کاندید

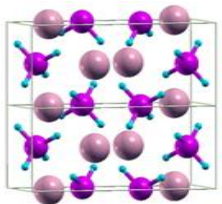
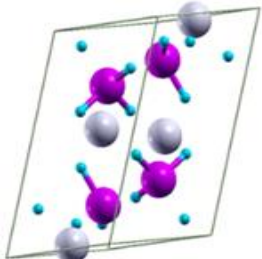
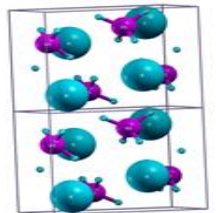
برخلاف حدس های اولیه که معتقد بودند آنیون های این مواد شدیداً مقید هستند و این کمپلکس ها قابلیت معکوس پذیری ندارند، کشف گروه پژوهشی شویکاردی^۳ و بوگدانویچ^۴ [۱-۲] نشان دادند که در صورت آلانیدگی آلانیت سدیم با ذرات تیتانیوم، این ماده خاصیت بازگشت پذیری هیدروژنی پیدا کرده و سنیتیک جذب نیز سریع تر می شود. این کشف توجه بسیاری از محققان را به این دسته از مواد هیدریدی، به عنوان ذخیره کننده های سوخت هیدروژنی، جلب کرد. [۳]

به علت قدرت کم پراکندگی اتم های هیدروژن در پراکنده کردن اشعه ایکس و همچنین سنتز نسبتاً دشوار کریستالهای آلانیتی با ابعاد مناسب، یافتن ساختار آلانیت ها از روشهای تجربی آسان نیست. در این راستا تئوری تابعی چگالی (DFT) به یک ابزار با ارزش تبدیل شده است که سطح دانش ما را درباره خواص هیدریدهای شناخته شده افزایش می دهد و استخراج اطلاعات مفیدی از ساختارهای الکترونی، خواص پیوندهای هیدروژنی، آنتالپی تشکیل، رفتار الاستیک و خواص فیزیکی دیگر را ممکن می کند. درک بهتر از ساختار و ویژگی های فیزیکی این مواد، می تواند کمک بزرگی برای طراحی هیدریدهای با بازده بیشتر و همچنین پیدا کردن کاتالیزورهای مناسب باشد.

روش محاسباتی

محاسبات لازم برای یافتن ساختار بهینه و خواص الکترونی، با روش تابعی چگالی، در پایه موج تخت، در بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو، انجام شد. برای Na از شبه پتانسیل فوق نرم و برای بقیه مواد شبه پتانسیلهای PAW با تابعی تبدیلی همبستگی PBE استفاده شده است. ترازهای ظرفیت در نظر گرفته شده در این محاسبات $1s^1$ برای H و $3s^2 3p^1$ برای Al و برای عناصر قلیایی Li، Na و K به ترتیب $1s^2 2s^1$ ، $2s^2 2p^6 3s^1$ و $3s^2 3p^6 4s^1$ می باشد. انرژی قطع شدگی مناسب برای آلانیت لیتیوم 6.0 Ry و برای بقیه ساختارها 5.0 Ry در نظر گرفته شده است. همه محاسبات تا حد همگرایی 10^{-6} و نیروی باقی مانده کمتر از 0.001 eV/\AA ادامه یافته است.

جدول ۱. جدول حاوی اطلاعات کاملی در مورد ساختار با کمترین انرژی برای هر کدام از ترکیبات آلانایمی است که توسط DFT پیش بینی شده است. اعداد داخل پرانتز در بخش پارامترهای سلولی، نتایج تجربی را نشان می دهد و مراجع استفاده شده در هر بخش جداگانه گزارش شده است.

| Compound | | NaAlH ₄ | LiAlH ₄ | KAlH ₄ |
|--|--------------------------|--|--------------------|-------------------|
| symmetry | This work & experimental | I41/a | P21/c | Pnma |
| Unit-cell volume(A ³) | This work | 276.682 | 109.267 | 373.070 |
| | experimental | 276.493 [4] | 273.282 [7] | 337.776 [5] |
| H wt% | Total | 7.5 | 10.6 | 5.8 |
| | Accessible | 5.6 | 8 | 4.3 |
| Al-H distance(A°) | Minimum | 1.6378 | 1.6236 | 1.6270 |
| | Maximum | 1.6878 | 1.6732 | 1.6370 |
| Alkali-H distance(A°) | Minimum | 2.3977 | 1.8406 | 2.667 |
| | Maximum | 2.4048 | 2.2974 | 2.982 |
| H-Al-H angle(deg) | Minimum | 107.738 | 104.831 | 107.351 |
| | Maximum | 112.995 | 111.735 | 112.474 |
| Al-H , Alkali-H coordination | | 4, 8 | 4, 5 | 4,12 |
| NaAlH ₄ a= 4.9965 (4.9801) c= 11.0828 (11.1483) [4] Na: 0, 1/4, 1/8 Al: 0, 1/4, 5/8 H: 0.2199, 0.3710, 0.5639 | |  | | |
| LiAlH ₄ a= 4.8535(4.8254), b= 7.8259(7.8040), c= 7.8419(7.8968), β= 111.521° (112.268) [6, 7] Li: 0.5699, 0.4652, 0.8245 Al: 0.1381, 0.2017, 0.9319 H1: 0.1807, 0.0986, 0.7630 H2: 0.3542, 0.3723, 0.9777 H3: 0.2361, 0.0810, 0.1146 H4: 0.7948, 0.2633, 0.8717 | |  | | |
| KAlH ₄ a= 8.834(8.851), b=5.763(5.811),c=7.328(7.345) [5] K: 0.1621, 0.250, 0.1778 Al: 0.8196, 0.250, 0.5694 H1: 0.9247, 0.250, 0.4071 H2: 0.9604, 0.250, 0.7121 H3: 0.6882, 0.4783, 0.5815 | |  | | |

شواهد تجربی نشان می دهد که برخلاف دو ترکیب ذکر شده، این ماده برای جذب و واجذب هیدروژنی، نیاز به کاتالیزور عناصر واسطه ندارد و می تواند بدون نیاز به وجود ماده اضافی در دماهای متوسط (۲۵۰-۳۴۰°C) و فشارهای پایین (>1MPa) این قابلیت را داشته باشد. [۸] وجود کاتالیزور فرآیند واکنش را از لحاظ سنتیک و دماهای درگیر ارتقا می بخشد که باعث شده علاقه زیادی برای درک ساختار این ماده و ساز و کار هیدروژنی آن جلب شود [۹]. این ماده عایق، با گاف انرژی ۵/۱ eV در ساختاری اورترومبیک شکل می گیرد و مقایسه نمودار چگالی حالات کل با جزئی در شکل ۱c نشان

از نقطه نظر درصد وزنی هیدروژن به شمار می رود. محدودیت اصلی این ساختار هیدریدی برای استفاده عملی در صنعت حمل و نقل هیدروژنی، ناشی تجزیه خودبخودی این ماده در دمای اتاق و ناپایداری ترکیب است که موجب می شود واجذب هیدروژنی بسیار دشوار باشد. ماده ساختار کریستالی مونوکلینیک دارد و مراکز Li⁺ توسط پنج تتراهدرال AlH₄ احاطه شده است که منجر به ساختار هرمی شکل نشان داده شده در جدول ۱ می شود. گاف نواری این ماده بسیار کوچکتر از بقیه آلانایتهای قلیایی برابر با ۰/۵۱eV است. KAlH₄ از نظر وزنی از هردو ترکیب فوق سنگین تر می باشد اما

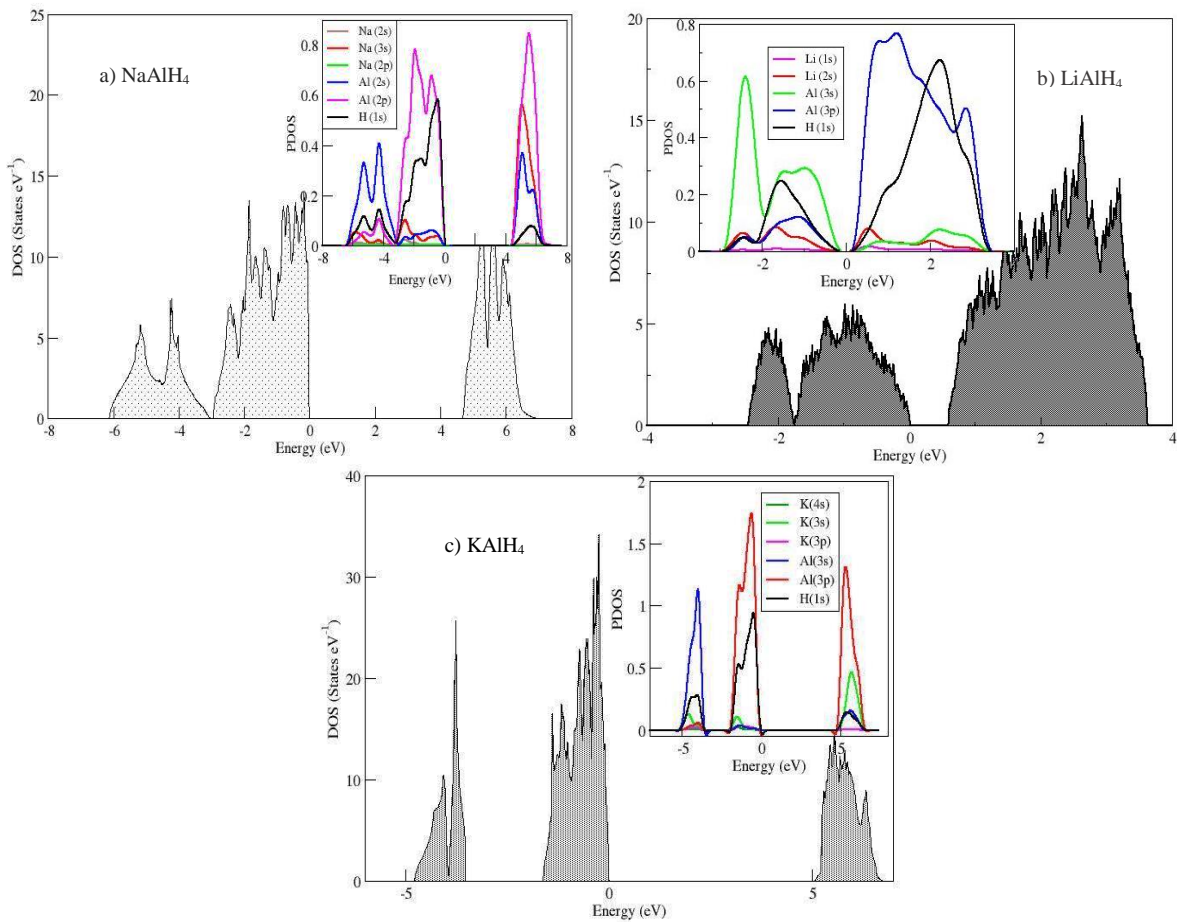
نمودارهای چگالی حالت مشاهده می شود که نوع پیوند آلومینیوم با هیدروژن در این ترکیبات کوالانسی است در حالیکه عنصر قلیایی بصورت یون با بار مثبت و با پیوند یونی در این ساختارها قرار می گیرد. گاف لیتیوم آلانیت بسیار کوچکتر از دو کمپلکس دیگر است که دلیل واضحی بر ناپایداری این ترکیب در دمای اتاق می باشد.

می دهد که توزیع اصلی پیک ها از ۰ تا -2eV ناشی از پیوندی Al-p و H-s است و پیک بعدی با انرژی تقریبی $-3/5\text{eV}$ تا -5eV از توزیع اوربیتالهای s مربوط به Al و H می باشد.

نتیجه گیری

در این مقاله، با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن به بررسی خواص ساختاری و الکترونی آلانیتهای قلیایی پرداخته شد. با بررسی

شکل ۱: در تمام نمودارها تراز فرمی به انرژی صفر انتقال داده شده است. نمودارهای داخلی، نمودار چگالی حالات جزئی هر ساختار است.



release and uptake of hydrogen”, *Int. J. Hyd. Energy*, جلد ۳۷, p. 345, 2012.

- [۶] P. V. R. V. H. F. A. K. P. Ravindran “,Modeling of hydrogen storage materials by density-functional calculations”, *J. Power Sources*, جلد ۸۸, p. 159, 2006.
- [۷] B. C. Hauback, H. W. Brinks و H. Fjellvag “,Accurate structure of LiAlH₄ studied by combined powder neutron and X-ray diffraction”, *Journal of Alloys and Compounds*, جلد ۳۴۶, p. 184, 2002.
- [۸] Hiroyuki Morioka, Kenichi Kakizaki, Sai-Cheong Chung, Atsuo Yamada “,Reversible hydrogen decomposition of KAlH₄”, *J. Alloys Compd*, شماره (۲-۱), جلد ۳۵۳, p. 310, 2003.
- [۹] S. Adimi, H. Arabi, S. R. Ghorbani و F. Pourarian “,Density Functional Studies on Crystal Structure and electronic properties of Potassium Alanate as a candidate for Hydrogen storage”, *IJHFC*, شماره ۳, جلد ۲, p. 169, 2015.

مرجع ها

- [۱] J. G. A. B. C. Hauback “,Recent advances in the theory of hydrogen storage in complex metal hydrides”, *MRS Bulletin*, جلد ۳۸, p. 462, 2013.
- [۲] B., Bogdanovic ; ,Schwickardi, M “,Ti-Doped Alkali Metal Aluminium Hydrides as Potential Novel Reversible Hydrogen Storage Materials”, *J. Alloys Compd*, جلد ۲۵۳, p., 1997
- [۳] T. J. Frankcombe “,Catalyzed Rehydrogenation of NaAlH₄: Ti and Friends Are Active on NaH Surfaces; Pt and Friends Are Not”, *Jornal of Phycal Chem*, جلد ۱۱۷, p. 8150, 2013
- [۴] Z.-Y. J. Y.-Q. H. a. L.-S. L. Xiao-Dong Zhang “,Elastic properties of NaXH₄ (X = B, Al)”, *(J. Phys.: Condens. Matter*, جلد ۲۱, p. 275401, 2009.
- [۵] T. R. J. Lene Mosegaard Arnbjerg “,New compounds in the potassium-aluminium-hydrogen system observed during