

## Magnesiummálblendi sem vetnisgeymsla - kennilegir útreikningar á vetni í málum

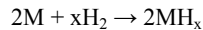
*Edda Sif Aradóttir, L. Gabriel Camargo, Finnbofi Óskarsson, William Stier og Hannes Jónsson.*

Efnafræðistofa Raunvísindastofunar HÍ. esa@hi.is.

### Inngangur

Áhugi á notkun vetnis sem orkugjafa hefur vaxið gríðarlega á undanförunum árum, einna helst vegna þverrandi olíu- og kolefnalinda. Lítið er til vetnis sem framtíðarorkubera og er óhætt að segja að vetnisvæðing samfélagsins sé þegar hafin. Helsti vandinn samfara notkun vetnis í farartækjum er geymsla þess um borð. Meðal þeirra skilyrða sem vetnisgeymslur þurfa að uppfylla er að þær geti innihaldið a.m.k. 6% vetnis og að þær geti losað vetnisgas við andrúmsloftsþrýsting við 100°C til að nota megi það til að knýja efnarafala.

Lengi hefur verið vitað að vetni gengur í samband við marga málma og myndar s.k. málmhýdríð skv. eftirfarandi efnajöfnu:



Málmarnir virka því sem e.k. vetnisvampar og sjúga á sig vetni með því að hýsa vetnisatóm milli málmatóma. Geyma má mikið magn vetnis á rúmmálseiningu í slíkum málmhýdríðsamböndum en þó þarf að huga að því að þungir málmar eru óheppilegir til vetnisgeymslu í farartækjum.

### Magnesium sem vetnisgeymsla

Magnesium er léttur, ódýr málmur sem hvarfast við vetni og myndar hýdríð  $MgH_2$ . Massahlutfall vetnis í hýdríðinu er 7,6%. Tilraunir sýna að bindiorka vetnis í hýdríðinu er há (0,39 eV/atóm) svo hita þarf það í a.m.k. 247°C til að losa vetnið úr málminum. Að auki eru bæði sundrun vetnisatómanna á yfirborði magnesiumkristalsins og sveim vetnisatóma í gegnum hýdríðfilma sem myndast á yfirborði kristalsins og hæg ferli. Tilraunir sýna að sundrunarhraðann má auka með því að setja hvata eins og palladín (Pd) á yfirborð kristalsins. Mælingar hafa einnig sýnt fram á að hraða má sveimi og losun vetnis úr magnesiumhýdríði með því að bæta litlu magni af hliðarmálmi, eins og t.d. titani, í magnesiumkristalinn. Enn hefur þó ekki tekist að finna stöðugt magnesiummálblendi sem heppilegt er til vetnisgeymslu í farartækjum.

### Kennilegir útreikningar

Við höfum beitt smásæjum tölvuútreikningum, byggðum á grundvallarjöfnum eðlisfræðinnar og þéttnefellafræði, til að kanna hvernig bindiorka og sveimhraði vetnis í magnesiumhýdríði breytast þegar litlu magni af hliðarmálmi er bætt í magnesiumkristalinn. Í reikningunum er notast við planbylgna grunn, mjúk syndarmætti, stigulháða PW91 fellid og VASP kóðann.

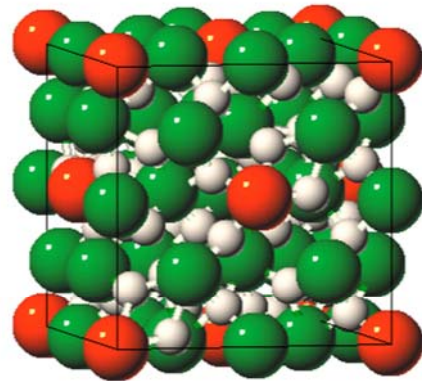
### Niðurstöður

Útreikningar okkar gefa bindiorkuna 0,38 eV/atóm fyrir vetni í hreinu magnesiumhýdríði og losunarhitastigið 246°C sem kemur hvoru tveggja vel saman við niðurstöður tilrauna. Við útreikninga á losunarhitastigi er klassískri aflfræði beitt við ákvörðun titringsháta kristalsins. Sérhver titringsháttur er svo meðhöndlaður með aðferðum skammtasafnfræði

Teningslaga magnesiumtitanhýdríð, með kristals-eininguna  $Mg_7TiH_x$ , hefur verið smíðað við háan þrýsting og benda okkar reikningar til þess að  $x=18$  og að vetnisjónir sitji nálægt veggjum fjór- og áttaflötungshola. Bygging hýdríðsins er sýnd á mynd 1. Útreikningar gefa bindiorkuna 0,25 eV/atóm fyrir vetni í magnesiumtitanhýdríðinu og losunarhitastigið 55°C. Jafnframt sýna reikningarnir fram á mikla aukningu sveims vetnis í gegnum kristalinn. Vandamálið er hins vegar að málmarnir aðskiljast þegar vetnið er losað úr kristalnum.

Kerfisbundnum útreikningum hefur verið beitt í leit að hliðarmálmi sem líklegur er til að mynda stöðugt magnesiummálblendi. Notast var við byggingu magnesiumtitanhýdríðsins í útreikningunum en titani var skipt út fyrir aðra hliðarmálma. Útreikningarnir voru framkvæmdir fyrir tíu léttustu hliðarmálmana (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu og Zn) og var orkulægsta kristalseiningin fundin fyrir sérhvert hýdríðanna. Áhrif mismunandi hliðarmálma á massahlutfall, bindiorku og sveim vetnis í málblendis-hýdríðunum voru skoðuð og reynt að greina kerfisbundar breytingar. Útreikningarnir sýna að smíði hýdríðanna er fræðilega möguleg fyrir alla hliðarmálmana og að hliðarmálmarnir hraða allir sveimi og losun vetnis en í mismiklum mæli. Skandín (Sc) og sink (Zn) eru líklegastir hliðarmálmana sem rannsakaðir voru til að mynda stöðugt magnesiummálblendi. Það er í samræmi við tilraunir á magnesiumskandín-málblendum sem framkvæmdar hafa verið á rannsóknarstofu Philips. Lítið er vitað um magnesiumsinkmálblendi.

Verkefnið er styrkt af Rannis.



Mynd 1: Bygging  $Mg_7TiH_{18}$ . Vetnisjónir sitja nálægt veggjum fjór- og áttaflötungshola.

### Tilvísanir

1. A. Krozer, P. Hjort and B. Kasemo, *J. Alloys & Compounds* **1996**, 34, 11.
2. C.W. Ostefeld., *A Surface Science Approach to Hydrogen Storage*, **2005**, (unpublished Ph.D. thesis)
3. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558: **1994**, 49, 14251.
4. J. P. Perdew, J. A. Cheavary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Filohais, *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 6671.
5. D. Kyoj et al., *J. Alloys & Compounds* **2004**, 375, 253.
6. R. A. H. Niessen and P. H. L. Notten. *J. Alloys & Compounds*, **2005**, 404, 457.