

Ордена Леніна і ордена Дружби народів
Академія наук України

Інститут металофізики

на правах рукопису

ЧОПОВСЬКА Олена Вікторівна

УДК 537.531:3.523.546

**Синтез, термостійкість, кристалічна та електронна
структура гідридів $TiMeH_x$ ($Me=Fe, Co$)**

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидат фізико-математичних наук

Київ - 1992



00816937 (Y)

Роботу виконано в Інституті металофізики АН України

Наукові керівники: академік АН України,
професор,
доктор фізико-математичних наук
НЕМОШКАЛЕНКО В.В.,
кандидат фізико-математичних наук
УВАРОВ В.Н.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор
ВАСИЛЬЄВ М.О.
(Інститут металофізики АН України),
кандидат фізико-математичних наук
ЩЕРБА І.Д.
(Львівський державний університет).

Ведуча організація: Фізико-механічний інститут АН України
ім.Карпенка.

Захист дисертації відбудеться 21 грудня 1992р.
у 14.00 на засіданні Спеціалізованої ради К.016.37.01
в Інституті металофізики АН України.

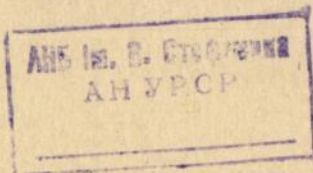
Відгуки на автореферат надсилати за адресою:
252680, Україна, Київ-142, пр.Вернадського, 36,
Інститут металофізики АН України.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту
металофізики АН України.

Автореферат розіслано 20 листопада 1992р.

Вчений секретар спеціалізованої ради К.016.37.01
доктор фізико-математичних наук

О.П.Федоров.



Загальна характеристика роботи.

Актуальність теми. Захист навколишнього середовища і раціональне використання енергії стають у теперішній час питаннями першорядного значення. В зв'язку з цим в останні десятиріччя зріс інтерес до проблем, пов'язаних з водневою енергетикою та використанням нових екологічно чистих видів палива.

Матеріалами, здатними накопичувати та безпечно зберігати водень, а також, що мають сорбційно-десорбційні властивості, є гідриди перехідних металів. Цей клас сполук можна використовувати в якості термостійких сповільнювачів нейтронів для розділення ізотопів водню в ядерній енергетиці, накопичувачів (джерел) водню в автомобільній промисловості та паливних батарей, у технології отримання порошоків в металургії, каталізаторів в хімічній промисловості, тощо.

Слід відзначити, що завдяки своїм специфічним особливостям, сплави метал-водень викликають не тільки технічний інтерес, але також є привабливими об'єктами для розробки різноманітних проблем фізики твердого тіла.

Найбільш ґрунтовно вивченими матеріалами, що мають високу сорбційну здатність до водню, є системи на основі рідкісноземельних та благородних металів, наприклад, LaNi_5H_x та PdH_x , які за своїми властивостями можна віднести до класичних. Проте, складності, пов'язані з технологією їхнього синтезу, та їх значна вартість спричиняють необхідність пошуку більш технологічно дешевих сплавів. Такими інтерметалічними сполуками, що відповідають переліченим вимогам та мають достатньо високі сорбційні характеристики, є сплави перехідних металів на основі титану: TiMe ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$) та інші. В зв'язку з обмеженою кількістю та суперечливістю існуючих даних, що присвячені цим системам, виникає потреба у поглибленому їх вивченню з метою отримання цілісної картини змін, що виникають в сполуках після втілення водню.

Мета роботи: визначити оптимальні умови наводнення інтерметаліда TiCo ;

- дослідити термодинамічні характеристики процесів сорбції-десорбції водню у системах TiMeH_x ;
- з'ясувати закономірності формування валентних смуг та зарядових станів атомів, встановити їхній взаємозв'язок між термічною стійкістю та електронною і просторовою будовою гідридів TiMeH_x .

Наукова новизна.

Вперше на основі вивчення процесів синтезу проведено систематичне дослідження термодинамічних властивостей гідридів $TiCoH_x$, визначено механізм проникнення водню крізь поверхню системи $Ti-Co-H$. Отримані нові дані про будову валентних смуг, зарядових станів атомів в $TiMeH_x$ методами рентгенівської емісійної спектроскопії та квантово-механічними розрахунками. Виявлені кореляції між електронною і просторовою будовою та термічною стійкістю гідридів $TiMeH_x$.

Апробація роботи.

Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися:

- на II Міжреспубліканській школі-семінарі з наукового приладобудування і автоматизації наукових досліджень "Наукприлад - 89" (Орджонікідзе, Дзيناга, 10-20 жовт. 1989г.);
- на III Міжреспубліканській школі-семінарі з наукового приладобудування і автоматизації наукових досліджень "Наукприлад - 90" (Кримська обл., Судак, 12-22 жовт. 1990р.);
- на V Всесоюзній конференції з хімії гідридів (Душанбе, 5-12 травня, 1991р.);
- на II Всесоюзному семінарі з атомної спектроскопії і на XI Всесоюзній конференції з теорії атомів та атомних спектрів (Володимирська обл., Суздаль, 9-13 грудня, 1991р.);
- на XII Всесоюзній школі-семінарі "Рентгенівські та електронні спектри і хімічний зв'язок" (Владивосток, 17-22 вер., 1991р.);
- на Всесоюзному семінарі "Атомно-воднева енергетика та технологія" (Москва, 20-22 травня, 1992р.);
- на IX Міжнародній конференції з водневої енергетики "Hydrogen 92" (Франція, Париж, 21-25 червня, 1992р.);
- на I Міжнародному семінарі з дифузно-кооперативних явищ в системах метал - ізопопи водню "Метал - водень 92" (Донецьк, 15-19 вер., 1992р.);
- на конференції "Рентгенівські спектри та хімічний зв'язок" (ст. Мелиховська, Ростовська обл., 7-11 вер., 1992р.).

Об'єм роботи.

Дисертацію викладено на 150 сторінках, наведено 16 таблиць і 52 малюнка. Вона складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку літератури, що налічує 168 посилань.

Наукова і практична цінність.

Результати, що було одержано в цій роботі, дозволяють розвинути уявлення стосовно основних особливостей формування електронної структури і механізму наводнення складних гідридів перехідних металів на основі Тi.

Проведені дослідження є необхідними для подальшого вдосконалення і розробки методів цілеспрямованого одержання гідридів - акумуляторів.

Безпосередню практичну цінність має розроблений метод синтезу гідридів $TiCoH_x$.

Положення, що виносяться на захист.

1. Плазмово - воднева обробка монолітних $TiCo$ спричиняє до збагачення поверхневого шару титаном з утворенням TiO_2 і подальшим формуванням гідридної фази TiH_{2-x} ($0 < x < 1$). Приповерхневі шари збагачені кобальтом і далі вглиб зразка склад стабілізується до вихідного.

2. Процес гідрування монолітних сплавів $TiCo$ має активаційний, періодичний, стрибкоподібний характер; його ефективність визначається температурою зразків і тиском водню в реакторі. Наводнення порошкоподібного $TiCo$ залежить від розмірів частинок і протікає безперервно в умовах попередньої термоактивації. Десорбція водню з гідридів $TiMeH_x$, супроводжується поглинанням тепла і проходить одноступенево для системи $TiCoH_x$ та двохступенево для $TiFeH_x$. Із збільшенням концентрації водню термічна стійкість систем $TiMeH_x$ зростає.

3. В системах $TiMeH_x$ існують дві орторомбічні фази β_1 : для $Me=Co$ ($0.88 < x < 1.42$), $Me=Fe$ ($1.0 < x < 1.2$); β_2 : для $Me=Co$ ($1.42 < x < 1.5$), $Me=Fe$ ($1.2 < x < 1.4$). В системі $TiFeH_x$ присутня також γ -фаза ($1.4 < x < 2.0$) з моноклінною структурою.

4. Міра участі $Me d$ - електронів в утворенні хімічного зв'язку $Me-H$ в гідридах $TiMeH_x$ збільшується після заміни атомів кобальту на атоми заліза. Це заміщення у вихідних інтерметалідах $TiMe$ та їхніх гідридах супроводжується зниженням ступеня ковалентності хімічних зв'язків атомів титану з атомами оточення.

Основний зміст роботи.

Перший розділ має оглядовий характер, в якому проаналізовано кристалічну структуру бінарних і складних гідридів на основі перехідних 3d - металів, а також їх основні фізичні властивості.

Проаналізовано літературні дані, які присвячені теоретичному та експериментальному вивченню електронної будови гідридів. Також

розглянуто термодинамічні характеристики, механізм проникнення водню крізь поверхневі шари інтерметалідів.

В огляді розглянуто найбільш часто вживані моделі, які застосовують для відтворення поведінки водню в металах і сплавах, з допомогою яких робилися спроби встановити зв'язок між фізико-хімічними властивостями та змінами структурної і електронної будови гідридів. Ретельний аналіз всіх цих концепцій дає змогу зробити висновок про відсутність універсального підходу, а тому потребує подальшого розвитку.

На основі аналізу літературних даних було сформульовано основні задачі досліджень.

В другому розділі розглянуто розроблену в ІМФ АН України установку ІВГМ-2М, яка дозволяє здійснювати гідрування сплавів в широкому діапазоні температур та тиску ($P = 50$ МПа; $T = 80-1500$ К).

Викладено методи приготування зразків та умови їх термообробки. Розглядається оригінальна методика дослідження поверхні сплава $TiCoH_x$, що підлягав впливу водневої плазми з ВЧ-розряду. Пошаровий аналіз зразків виконувався за допомогою мас-спектрометрії вторинних іонів на установках з іонним мікрозондом та IMS4F ("CAMECA"). В першому випадку зразки бомбардувалися пучком іонів Ag^+ , $E = 10$ кеВ з густиною струму $j = 20$ $mA \cdot cm^{-2}$, а в другому - іонами Cs^+ , $E = 10$ кеВ і $j = 12$ $mA \cdot cm^{-2}$.

Рентгенівські фотоелектронні спектри остовних рівнів та валентної зони були зняті на електронних спектрометрах XSAM-800 і PHI-5400 при збудженні рентгенівського випромінювання $Mg K_{\alpha}$ з енергією 1253.6еВ, вакуум $P = 10^{-7}$ Па. Рентгено-структурний аналіз зразків проводився на дифрактометрах ДРОН-2 і HZG-4A з використанням $Cu K_{\alpha}$ - випромінювання, а також методом ковзного пучка у $Co K_{\alpha}$ - випромінюванні з вертикальною щілиною Солера, що забезпечувало кутове розділення $1.8 \cdot 10^{-3}$ рад.

Контроль фазового складу гідридів $TiMeH_x$ та умови їх термічної стійкості в різних середовищах здійснювався методом десорбційного аналізу на дериватографі Q-1500 D, з одночасною фіксацією теплових та гравітаційних ефектів.

Контроль концентрації водню у зразках проводився кількома незалежними методами: гравіметричним, аналітичним та за допомогою газового аналізатора VH-9.

Кінетичні характеристики оброблялися за спеціальною програмою на комп'ютері IBM-PC/AT.

В цьому ж розділі викладені методики одержання та обробки рентгенівських емісійних спектрів, а також обговорюються питання, пов'язані із стабільністю речовин та глибиною виходу рентгенівського випромінювання із досліджуваних зразків.

Рентгенівські флуоресцентні Fe і $Co L_{\alpha,1,2}$ - спектри були одержані на вакуумному (10^{-4} Па) спектрометрі САФ-1.

Для одержання $L_{\alpha_{1,2}}$ - спектрів титану, у гідридних системах $TiCoH_x$ і $TiFeH_x$, був використаний рентгенівський спектрометр-монохроматор РСМ-500 в режимі $U=2-3$ кВ, $I=1$ мА, який запобігав виходу водню із зразків. З цією ж метою використовувалося додаткове охолодження тримача зразка рідким азотом. Для одержання рентгенівських флуоресцентних $K_{\beta_{1,3}}$ - спектрів 3d- металів, досліджуваних гідридів використовувався рентгенівський спектрограф ДРС-2М ($U=20-30$ кВ, $I=30$ мА, $P=10^{-1}$ Па).

Фотогустина спектрограм визначалася на мікрофотометрі МФ-4. Обробка спектрів здійснювалася за спеціально розробленою програмою "КВЕТА".

Усі гідридні зразки мали вигляд дрібнокристалічних порошків, які впресовувались у підкладку з алюмінію або міді. Зразки замінювалися через кожні 10-15 годин. Час одержання однієї $K_{\beta_{1,3}}$ - спектрограми складав 50-70 годин.

Співставлення спектрів різних серій атомів того ж самого компонента а також спектрів різних складових сполуки надає додаткову інформацію про розподіл станів різної симетрії в зовнішніх енергетичних смугах твердих тіл.

Поєднання $K_{\beta_{1,3}}$ - і $L_{\alpha_{1,2}}$ - смуг проводилося з урахуванням енергетичної різниці між остовними рівнями, тобто енергії максимуму K_{α_1} - лінії.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячено дослідженню термодинамічних властивостей, кінетики гідрування сплава $TiCo$ з газом середовища. Також тут вміщено вивчення механізмів фізі- і хемосорбції водню в приповерхневих шарах $TiCo$ в процесі його обробки плазмою високочастотного розряду в атмосфері водню.

На мал.1 і 2 показані нормовані на максимальну інтенсивність кінетичні залежності емісії вторинних іонів Ti^+ , Co^+ , H^+ , TiO^+ і $TiCo^+$ для вихідного і обробленого в плазмі зразків $TiCo$.

Спостерігається порівняно невеликий сплеск і швидка стабілізація струму іонів Co^+ порівняно із струмом іонів Ti^+ та об'ємних домішків а також залишкової атмосфери на ймовірність іонізації α^+ цього елемента в сплаві $TiCo$. Після іонно-плазмової обробки вигляд кінетичних залежностей емісії всіх іонів значно змінюється. Їх аналіз показує, що можна виділити приповерхневу ділянку завтовшки $\sim 150-200$ нм, елементний і фазовий склад якої помітно відрізняється від об'ємного. Виникає значне збіднення приповерхневої області кобальтом і збагачення його титаном. Відзначається поява локального максимуму емісії іонів TiO^+ . Крім того, синхронна поведінка кінетичних залежностей струму іонів Ti^+ і H^+ дозволяє зробити припущення, що в результаті іонно-плазмової обробки в поверхневому шарі зразка формується фаза гідриду титану. Дифрактограми вихідного і обробленого в плазмі взірців були одержані з використанням методу ковзного пучка.

В поверхневому шарі зразка, обробленого в плазмі, було зафіксовано фазу, яку доцільно ідентифікувати як TiH_{2-x} , де $0 < x < 1$.

Одержані дані підтверджуються результатами досліджень електронної будови поверхневих шарів за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. В роботі отримані валентні смуги вихідного і обробленого у водневій плазмі $TiCo$.

Таким чином, зріст гідриду відбувається шляхом надбудови на вихідну поверхню за рахунок дифундуючих крізь частково відновлені кисневі шари до межі розділу метал - плазма атомів Ti .

Стає зрозумілим, що метод наводнення $TiCo$ з ВЧ-плазми не призводить до одержання об'ємної гідридної фази $TiCoH_x$. В зв'язку з цим в роботі була розроблена оригінальна методика наводнення інтерметаліду $TiCo$ з моноклітичних та порошкових об'єктів.

Із проведених дослідів виявляється, що підвищення температури від кімнатної до 320 К незначно відбивається на швидкості поглинання водню зразками $TiCo$. В роботі встановлено, що значну активацію процесу гідрування як порошкових, так і моноклітичних об'єктів можна викликати нагрівом їх до високих (~700 К) температур у водневому середовищі. Далі, після кількох циклів нагрів - охолодження процес гідрування протікає вже при кімнатній температурі. Ефективність процесу активації зростає зі збільшенням тиску водню. В роботі визначено, що процес гідрування залежить від розміру частинок порошкового $TiCo$, оптимальний розмір яких під час наводнення має бути $0.16 < d < 0.2$ (мм). Зміна швидкості поглинання водню порошками $TiCo$ має спадний характер, середня швидкість гідрування порошків дорівнює $4 \cdot 10^{-11} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, що на два порядки менше значення для моноклітичних зразків.

В заключній частині третього розділу обговорюється дослідження кристалічної структури та термічної стійкості гідридів $TiMeH_x$. Визначені параметри ґраток вихідних сплавів та їхніх гідридів з різною концентрацією водню для визначення їх фазового складу і моделювання кластерів, що використовувалися при виконанні квантово-механічних розрахунків.

Процес десорбції водню для гідридів $TiCoH_x$ відбувається одноступенєво з поглинанням тепла у температурному інтервалі 465-540 К для β_1 -фази і 449-588 К для β_2 -фази. У випадку системи $TiFeH_x$ процес десорбції протікає двохступенєво: температури виходу водню для трьох фаз дорівнюють: $\beta_1 = 417$ К, $\beta_2 = 389-396$ К, $\gamma = 418-428$ К. Термічна стійкість гідридів $TiMeH_x$ зростає із збільшенням в них концентрації водню для стабільних фаз.

Четвертий розділ присвячено теоретичному і експериментальному дослідженню електронної будови та пошуку його взаємозв'язку з фізико-хімічними властивостями інтерметалідів $TiCo$, $TiFe$ та їхніх гідридів $TiCoH_x$ і $TiFeH_x$.

В роботі було виконано квантово-механічні розрахунки у $X\alpha$ (PX) розсіяних хвилях наблизженні кластерів, що моделюють названі об'єкти, а також отримані рентгенівські емісійні спектри атомів в їхньому складі.

Геометрія кластерів, що відповідають точковій групі симетрії D_{4h} і мають вакансії (V) (модель вихідних інтерметалідів), а також атоми водню в тетра- та окта-позиціях, практично відповідає фрагментам кристалічних ґраток досліджуваних сполук.

Одержані після розрахунків кластерів результати були класифіковані відносно типів зв'язку (σ , π та δ) із вказівками їхнього зв'язуючого чи антизв'язуючого характеру, а також з наданням конкретних атомних станів, що відтворюють вирішальний внесок у загальні заселеності орбіталей. Зонні ефекти продемонстровано шляхом "розмиття" значень заселеності орбіталей на гаусові складові з їхньою шириною на піввисоті 0.3 eV.

Розподіл парціальних станів в $TiCo$, одержаний зазначеним засобом, зображено на мал.3. Як бачимо, основний внесок у міжатомний зв'язок вносять d-d взаємодії. Степя валентної зони до енергії $1A_{2g}$ орбіталі (-6.69 eV) переважно сформована антизв'язуючими орбіталями π - і δ -типу. Дно смуги в основному відображено орбітальною $1A_{1g}$ (-8.16 eV) з переважним внеском s-станів, що приймають участь в утворенні зв'язуючих міжатомних σ -взаємодій. Загальні внески в заселеності орбіталей від s- і p-станів незначні. Зона вільних станів в основному сформована d-орбіталями атомів титану.

У приферміїтській зоні заповнених станів протяжністю (1 eV) домінують Co d-стани. Максимуми В і С у заповненій Ti d-смугі зсунуті у бік більших енергій зв'язку і відтворюють слабо гібридизовані (переважно з Ti, Co s) практично чисті Ti d-стани, що приймають участь в утворенні зв'язуючих міжатомних взаємодій π - і σ -типу. В будові малозаселених p- і s- станів атомів металів в цілому можна виділити переважну трьохкомпонентну гібридизовану структуру станів. Картина розподілу орбіталей за енергіями фактично зберігається в процесі "гідрування" кластеру $Ti_2Co_4V_3$ і під час переходу до "гідридів" тільки для декотрих енергетичних рівнів спостерігаються незначні зміни в їхній послідовності.

Як і у випадку вихідного "інтерметаліду" метал-метал зв'язки здійснюються переважно d-електронами металів (мал.4). Степя валентної зони сформовано практично чистими Co d-станами, які забезпечують метал-метал зв'язки переважно антизв'язуючого π - типу. Далі у послідовності із збільшенням енергії зв'язку, надходять переважно Ti d- стани, що формують центр валентної смуги. Біля дна заповненої смуги знову ж розташовані орбіталі, які відповідають зв'язуючим комбінаціям станів у σ - і π - взаємодіях. Розподіл s- і p- валентних станів атомів металів має також трьохсмугову структуру. Смуга вільних станів як і раніше зумовлена Ti d-складовою.

Зміни в формі смуг заповнених станів в основному проявляються в незначному збільшенні "контрастності" високоенергетичного напливу в Co d-розподілі і змінах у відносних інтенсивностях компонентів s- і p-

смуг металів. В "гібридних фазах" змінена також і форма смуги провідності. Біля дна валентної смуги (орбіталь A_{1g} - пік В на мал.4) з боку атомів металів гібридизація визначається переважно s- і в незначній мірі d_{z^2} - станами. Тип зв'язків Ti, Co-H відображує зв'язуючі комбінації σ -типу.

Незважаючи на слабку участь d- електронів атомів обох металів в утворенні ковалентних зв'язків з атомами водню, зміни у вигляді Ti d-смуг після наводнення вихідного інтерметаліда значно більші (особливо це стосується форми смуги провідності) порівняно з відповідними для Co d- станів. Значні зміни під час переходу до гібридів зазнають і Ti s-, p- смуги. Виявлена чутливість станів атомів Ti до водню зумовлена більшою просторовою протяжністю (порівняно з кобальтом) хвильових функцій атомів титану, що знаходяться у полі меншого заряду ядра.

Повний заряд на атомах Ti в $Ti_2Co_4H_4V$ зростає завбільшки 0.9 електрону, що складає ~37% від відповідного значення у вихідному $Ti_2Co_4V_5$. Відповідний зріст повної електронної густини на атомах кобальту складає при цьому значно менше значення ~0.3 електрона або всього 4% від повного заряду в $Ti_2Co_4V_5$. Зростання повної електронної густини на атомах титану в $Ti_2Co_4H_4V$ на 91% забезпечується зростанням парціальної Ti d-густини, між тим, як відповідне значення для атомів кобальту складає 82%.

Загальна ширина зони заповнених станів у кластері $Ti_2Co_4H_4V$, що досягає значення 6.74 еВ, значно перевищує відповідну для фрагменту $Ti_2Co_4HV_4$ - 3.648 еВ. Протяжність валентної смуги, яку було отримано експериментально з $K_{\beta_{2,3}}$ - спектрів в найбільшій мірі відповідає протяжності зони заповнених станів в кластері $Ti_2Co_4H_4V$. Звідси зроблено висновок про переважне заселення воднем тетраедричних вакансій в процесі гідрування інтерметаліда TiCo.

Перехід до TiFe та його гібридів, який здійснювався заміною у відповідних кластерах атомів кобальту на атоми заліза не призводить до кардинальних змін, як у якісній картині розподілу парціальних електронних станів в зоні провідності, так і у валентній зоні. Порівняльний аналіз типів зв'язків і атомного складу в заселеностях орбіталей кластерів у сполуках заліза і кобальту указує на їхню подібність. Якісні зміни в зарядових станах атомів титану та заліза теж мають аналогічний характер, як для атомів сполук, що містять кобальт.

Аналіз результатів указує на відносну стабільність (з невеликою тенденцією до зменшення в гібриді, що містить залізо) участі Fe d-електронів в перерозподілі електронної густини. Їхній внесок у формування "гібридної зони" помітно зростає порівняно з Co d-електронами. Дійсно, якщо зростання електронної густини в кобальт MT- сферах з переходом від $Ti_2Co_4V_5$ до $Ti_2Co_4HV_5$ забезпечується на 74.8% Co d- електронами, то аналогічні зміни складу повної електронної густини в Fe MT- сферах за рахунок Fe d- електронів. Значний вплив Fe d- електронів на процеси гідрування TiFe порівняно з Co d-електронами в аналогічних процесах гідрування TiCo швидше всього

пов'язаний з більшою просторовою протяжністю хвильових функцій Fe d- електронів, що зумовлено меншим зарядом ядер атомів заліза. Крім того, форми d- смуг атомів кобальта і заліза у відповідних кластерах визначають більш структурований розподіл парціальної Fe d- густини порівняно з аналогічною для атомів кобальту. Це свідчить про збільшення гібридизації станів атомів заліза, які тут обговорюються, із станами атомів координаційного оточення.

Зокрема, значно зростає "інтенсивність" $1A_{1g}$ -складової (положення піку В у Н s- станах на мал.5), що формує дно валентної смуги в $Ti_2Fe_4HV_4$. Це указує на досить визначену роль Fe d- електронів в утворенні Fe-H зв'язків, але необхідно відзначити, що процес "гідрування" також призводить до значних змін у формі Ti d-смуг, порівняно з аналогічною для інтерметаліда (мал.5, 6). Проте, основні ефекти введення водню у "матрицю" $Ti_2Fe_4V_3$ проявляються у зміні розподілів Ti s- та Ti p-смуг. Очевидно, виявлена чутливість атомів титану до впровадження атомів водню, так само, як і в гідридах, що містили кобальт, зумовлюється більшою просторовою протяжністю хвильових функцій Ti. Заміщення атомів кобальту в кластерах на атоми заліза спричиняє до значного зменшення протяжності зони заповнених станів в кластері $Ti_2Fe_4V_3$. Це свідчить про зниження міри ковалентності міжатомних зв'язків в інтерметаліді TiFe порівняно з TiCo. Цілком можливо, ця обставина і спричиняє до підвищення ентальпії утворення сплаву TiCo до значень -95.7 кДж/моль, тоді як відповідна величина для інтерметаліду TiFe має менше значення -59 кДж/моль.

Отже, зниження міри ковалентності зв'язків в TiFe супроводжується перерозподілом електронної густини на атоми титану. Подібна тенденція до локалізації електронної густини на атомах титану (підвищення іонної складової у хімічних зв'язках) зберігається і під час переходу від гідридів TiCo до гідридів TiFe відповідного складу. Можна зробити припущення, що в $TiCoH_x$ зростання міри ковалентності зв'язків атомів титану з атомами оточення призведе до збільшення їхньої стійкості. Про це, зокрема, свідчить той факт, що гідриди, похідні від TiFe, порівняно з аналогічними від TiCo, стійко "утримують" водень тільки після пасивації їх поверхні вуглекислим газом. Крім того, як вже відзначалося в попередньому розділі автореферату, термогравіметричні дослідження гідридів $TiFeH_x$ і $TiCoH_x$ указують на більшу стійкість останніх. Отримана в межах теоретичних розрахунків інформація підтверджується рентгеноспектральними даними. Форми $Ti K_{\beta_{2,3}}$ і $L_{\alpha_{1,2}}$ -смуг (мал.7, 8) в гідридах значно відрізняються від відповідних для вихідного інтерметаліду. В рентгенівських спектрах титану в гідридах з'являється довгохвильові компоненти, інтенсивність яких збільшується із зростанням концентрації водню. В рентгенівських спектрах титану в гідридах з'являється довгохвильова гідридна підзона, що відбиває гібридизовані Ti p, d і H s-стани. Її інтенсивність збільшується із зростанням концентрації атомів водню в гідридах. Аналогічна двокомпонентна (A і B на мал.7б) гідридна зона проявляється і в Co

$K_{\beta_{2,5}}$ - смугах гідридів. Компонент С, присутній в них і в $Co K_{\beta_{2,5}}$ - $TiCo$ відтворює метал-метал зв'язки. Знову ж, як і для спектрів титану, інтенсивність гідридної зони зростає із збільшенням концентрації водню в гідридах. $L_{\alpha_{1,2}}$ - смуги кобальту в гідридах не відрізняються від відповідних у $TiCo$. Це свідчить про неприйняття участі $Co d$ -електронів в утворенні ковалентного хімічного зв'язку з воднем, d -станни Co залишаються локалізованими біля рівня Фермі і приймають участь в утворенні метал-метал зв'язків.

Незначна інтенсивність субструктур, зв'язана з утворенням гідридної зони в спектрах металів, узгоджується з низькими густинами станів атомів в гідридній зоні порівняно з зоною зв'язків метал-метал, отриманою з розрахунків. Про участь $Ti d$ -електронів в хімічних зв'язках з воднем свідчить і визначений систематичний короткохвильовий зсув $Ti K$ -ліній, який указує на збільшення електронної (в основному d) густини на атомах титану в процесі гідрування $TiCo$. Важливою характеристикою для визначення фізико-хімічних властивостей гідридів, є густина станів на рівні Фермі. Для її оцінки у випадку $Ti d$ -станів, обчислювався параметр присутності $Ti d$ -електронів у приферміївській зоні (α_{dF}). Він визначався відношенням площі трапеції з основою 0,4 eВ на рівні Фермі до інтегральної площі $Ti L_{\alpha_{1,2}}$ - смуг. Визначено, що для гідриду з меншим складом водню $TiCoH_{0,88}$ (β_1 -фаза) параметр α_{dF} дорівнює 0.34-0.02 ум.од., що відповідає температурі десорбції водню 530К. Таким чином, підвищена термічна стійкість β_2 -фази $TiCoH_x$ корелює із зниженою густиною $Ti d$ -електронів на рівні Фермі.

Зміни в спектрах металічних компонентів, що супроводжують гідрування $TiFe$, багато в чому є аналогічними до згаданих вище для системи $TiCoH_x$ (мал.8а,б). Особливості А і В відбивають знову ж гідридну зону станів, яка відтворює метал-водень зв'язки. Компоненти D і С, присутні і в спектрах $TiFe$ відповідають метал-метал зв'язкам.

Короткохвильовий наплив Е пояснюється викривленнями локальної симетрії у найближчому оточенні атомів металів, які супроводжують процес гідрування $TiFe$. Як і у випадку системи $TiCoH_x$, в спектрах $TiFeH_x$ простежується концентраційна залежність інтенсивності гідридної смуги. Проте, навідрізн від системи $TiCoH_x$, в смузі $Fe L_{\alpha_{1,2}}$ - в гідридах $TiFeH_x$ відзначаються значні зміни її вигляду. Зокрема, поява додаткових компонентів в її структурі в області існування гідридної зони явно свідчить про те, що навідрізн від електронів кобальту системи $TiCoH_x$, d -електрони атомів заліза приймають участь в утворенні ковалентних зв'язків $Fe-H$.

Ширини заповненої частини валентної зони, які визначалися з отриманих спектрів, мають такі значення (eВ): $TiFe-7.9$; $TiFeH_{1,2}-11.0$; $TiFeH_{1,4}-12.0$; $TiFeH_{2,0}-12.4$.

Виявлене монотонне зростання ширини заповненої зони електронних станів свідчить про збільшення ковалентної складової із концентраційним зростом водню в системі $TiFeH_x$. Як бачимо, зростання ковалентних зв'язків корелює із збільшенням термічної

стійкості гідридів $TiFeH_x$ із підвищенням в них концентрації водню. Доречно відзначити, що зростання концентрації атомів водню в системі $TiFeH_x$ супроводжується збільшенням густини d-електронів на атомах заліза, оскільки під час гідрування $TiFe$ спостерігається систематичний монотонний зсув $Fe K_{\alpha 1}$ - лінії в короткохвильовий бік, що досягає $0.3eV$ в гідриді $TiFeH_2$.

Основні результати та висновки.

1. Плазмова обробка $TiCo$ спричиняє до істотного збагачення поверхневого шару завтовшки порядку 150-200 нм атомами Ti , які утворюють в цьому шарі гідридну фазу TiH_{2-x} ($0 < x < 1$). При цьому підповерхневий шар збагачується атомами кобальту. Під час подальшого просування в глибину зразка концентрації атомів Ti та Co поступово стабілізуються на рівні, що відповідає вихідному складу.
2. Гідридна фаза утворюється шляхом надбудови на вихідну поверхню за рахунок дифундуючих атомів Ti крізь відновлений кисневий шар до межі розділу метал-плазма.
3. Активізація процесу наводнення монолітних зразків $TiCo$ здійснюється їхнім нагрівом до високих температур ($\sim 700K$) у середовищі водню. Її ефективність зростає із збільшенням тиску водню.
4. Процес гідрування монолітних сплавів $TiCo$ має періодичний стрибкоподібний характер, в той час як для порошкових зразків $TiCo$ (з розміром частинок $0,1 < d < 0,2$ нм) зазначений процес протікає безперервно.
5. Процес десорбції водню для гідридів $TiMeH_x$ ($Me=Co, Fe$) супроводжується поглинанням тепла і відбувається одноступеневу для системи $TiCoH_x$ і двоступеневу для $TiFeH_x$. Із збільшенням концентрації термічна стійкість систем $TiMeH_x$ зростає.
6. В інтерметалідах $TiMe$ та їх гідридах стеля валентної зони в цілому сформована Me d-станами; в центрі смуги розміщуються Ti d-стани. Біля дна зони розташовані гібридизовані стани атомів металу і водню.
7. В $TiFe$ та його гідридах міра участі електронів d-орбіталей атомів заліза як у загальному зарядопереносі так і в ефектах гібридизації значно збільшується порівняно з d-електронами кобальту в його сполуках аналогічного складу.
8. Група орбіталей, формуючих стелю валентної смуги $TiMe$ і їхніх гідридів, має антизв'язуючий характер, переважно π -типу. З просуванням у глибину валентної зони роз'єднуючий тип зв'язку трансформується у зв'язуючий із зростаючою вагою σ -складових.

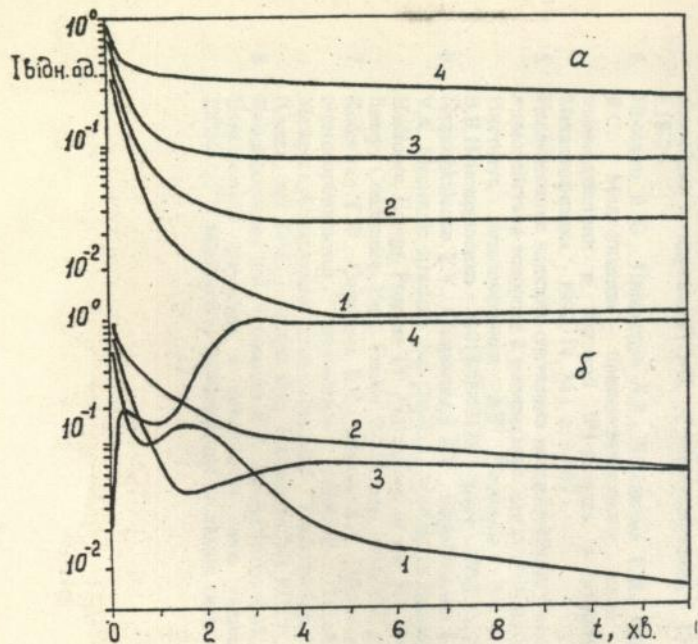
9. Перехід від $TiCo$ та його гідридів до сполук, що містять залізо того ж складу супроводжується зниженням міри ковалентності хімічних зв'язків атомів титану з атомами оточення.
10. Зростання концентрації атомів водню в системі $TiFeH_x$ супроводжується збільшенням густини d- електронів на атомах заліза.
11. Термостійкість гідридів $TiCoH_x$ корелює з Ti d- електронною густиною на рівні Фермі: зростання цієї густини знижує зазначену стійкість.
12. Атоми водню розташовуються переважно в тетраедричних позиціях у кристалічній ґратці $TiCoH_x$.

Матеріали дисертації опубліковані в роботах:

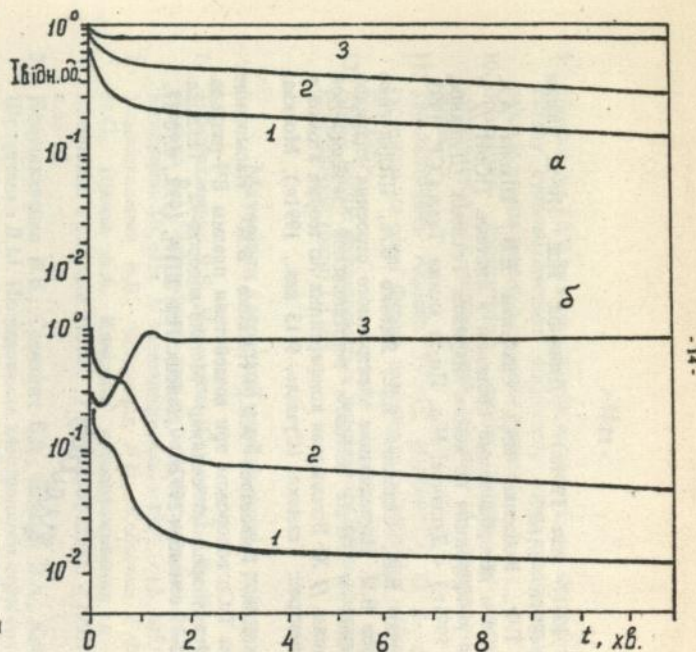
1. Немошкालенко В.В., Чоповская (Седякина) Е.В., Шелудченко Л.М., Яценко В.А. Электронная структура и локализация атомов водорода в гидридах $TiCoH_x$. // Металлофизика. - 1991. - 13, №7. - с.107-111.
2. Немошкालенко В.В., Чоповская Е.В., Кобзенко Г.Ф., Кобзенко Н.С., Школа А.А. Кинетика новодороживания и структурные изменения в системе $TiCoH$. // Металлофизика. - 1992. - 14., №1. - с.33-59.
3. Немошкालенко В.В., Седякина Е.В., Яценко В.А., Кобзенко Н.С., Шелудченко Л.М. Исследования электронного строения и процессов десорбции в гидридах $TiCoH_x$. // Металлофизика. - 1992. - 14, №2, с.18-25.
4. Носенко В.Ю., Пивоваров А.Л., Чоповская Е.В., Скородиевский В.С. Модификация приповерхностного слоя $TiCo$ при взаимодействии с плазмой ВЧ-разряда в атмосфере H_2 . // Металлофизика. - 1992, 14, №3, с. 64-69.
5. Исследование влияния состояния поверхностного слоя на процессы взаимодействия водорода с материалами для космической техники. // Институт металлофизики АН Украины: Рук. темы акад. В.В.Немошкालенко - №01870097123. - Киев - 1992 - с.250
6. Nemoshkalenko V.V., Chopovskaya E.V., Sheludchenko L.M., Yatsenko V.A. Electronic structure and chemical bonding in hydrides $TiCoH_x$. // Hydrogen Energy Progress IX. Proceedings of the 9th World Hydrogen Energy Conference, Paris, France, 22-25 June, 1992, V.2, p.931-939.
7. Кобзенко Г.Ф., Седякина Е.В., Школа А.А. Программный анализ термосорбционных параметров системы $TiCoH$. // III Межреспубликанская школа-семинар "Научприбор-90": Тез.докл. (Судак, окт. 1990г.) - Киев: Изд. Тех-центра АН УССР, 1990, с.9-10.
8. Немошкालенко В.В., Седякина Е.В., Шелудченко Л.М., Яценко В.А. Электронная структура и химическая связь гидридов системы $TiCoH$. // V Всесоюзная конференция по химии гидридов: Тез.докл.

- (Душанбе, 13-17 мая 1991г.) - Душанбе: Изд. Ин-та химии Тадж.ССР, 1991г. - с.166.
9. Кобзенко Г.Ф., Кобзенко Н.С., Седякина Е.В., Школа А.А. Сорбционные и десорбционные процессы в системе $TiCoH // V$ Всесоюзная конференция по химии гидридов: Тездокл. (Душанбе, 13-17 мая 1991г.) - Душанбе: Изд. Ин-та химии Тадж.ССР, 1991, с.167.
 10. Немошкаленко В.В., Седякина Е.В., Яценко В.А., Шелудченко Л.М., Уваров В.Н. Исследование электронного строения гидридов систем $TiCoH$ и $TiFeH$ методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии. // XI Всесоюзная конференция по теории атомов и атомных спектров: Тездокл. (Суздаль, 9-13 дек., 1991г.), Москва, с.12.
 11. Чоповская Е.В., Пивоваров А.Л., Носенко В.Ю. Насыщение поверхности $TiCo$ водородом при воздействии плазмы ВЧ-разряда. // I-ый Международный семинар "Металл-водород-92": Тездокл. (Донецк, 15-19 сентября 1992г.) - Донецк: Изд. ДПИ, 1992., с.16-17.

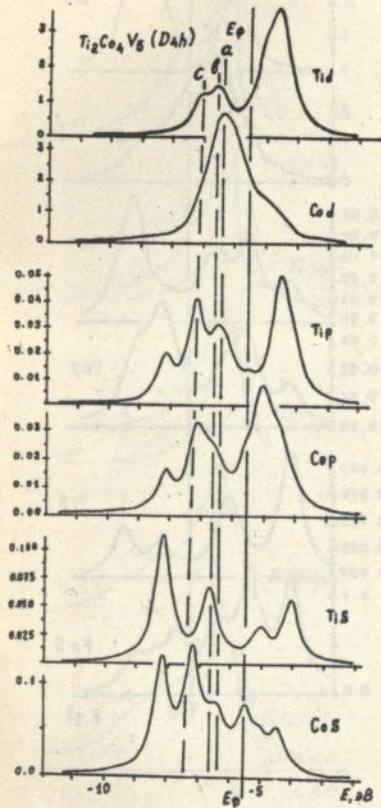
Кобзенко



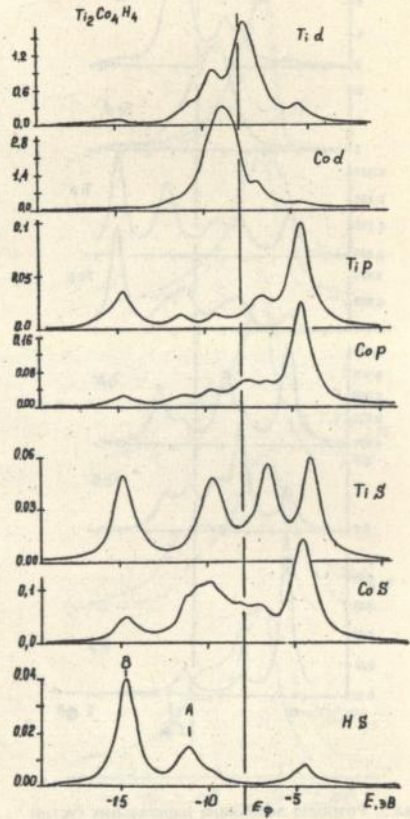
Мал.1. Кінетичні залежності струму вторинних іонів TiO^+ (1), Ti^+ (2), Co^+ (3) і TiCo^+ (4) вихідного TiCo (а) і TiCo , обробленого в плазмі ВЧ-розряду в атмосфері H_2 (б).



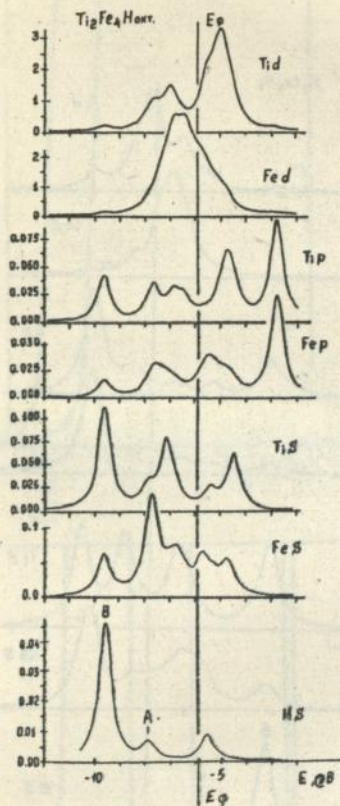
Мал.2. Кінетичні залежності струму вторинних іонів Ti (1), H (2) і Co (3) вихідного TiCo (а) і TiCo , обробленого в плазмі ВЧ-розряду в атмосфері H_2 (б).



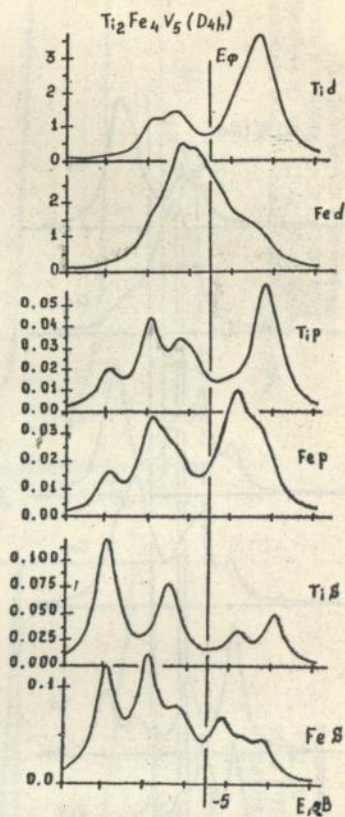
Мал.3. Розподіл локальних парціальних густин електронних станів у кластері $Ti_2Co_4V_6$ (V-вакансія).



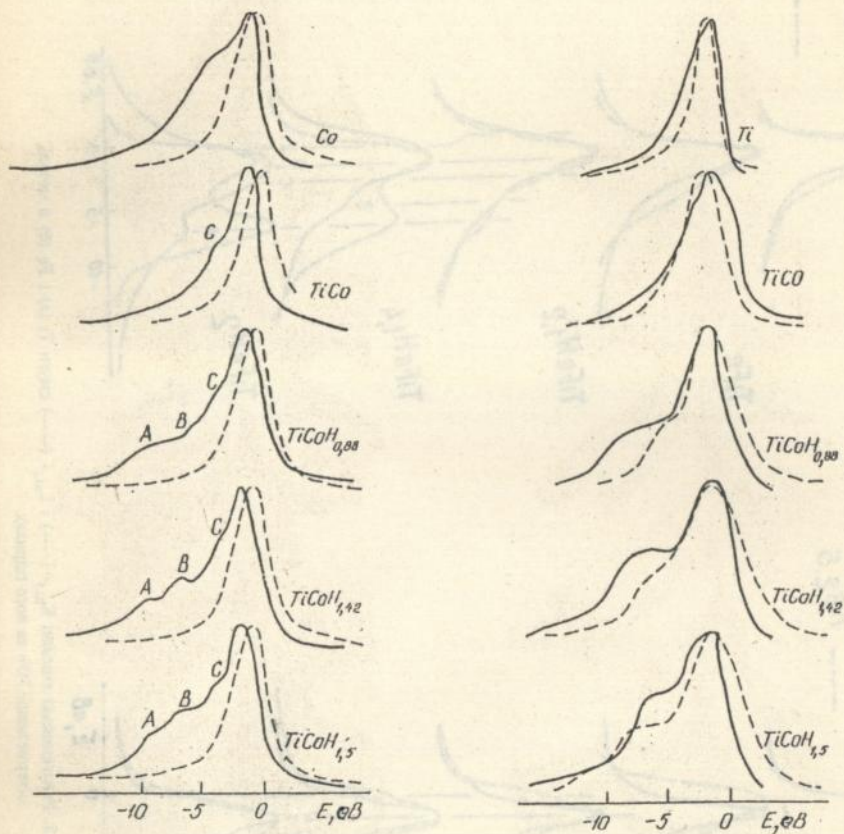
Мал.4. Розподіл локальних парціальних станів у кластері $Ti_2Co_4H_4$ з тетраедричною локалізацією атомів водню.



Мал.5. Розподіл локальних парціальних густин електронних станів у кластері $Ti_2Fe_4HV_4$ з октаедричною локалізацією атомів водню.

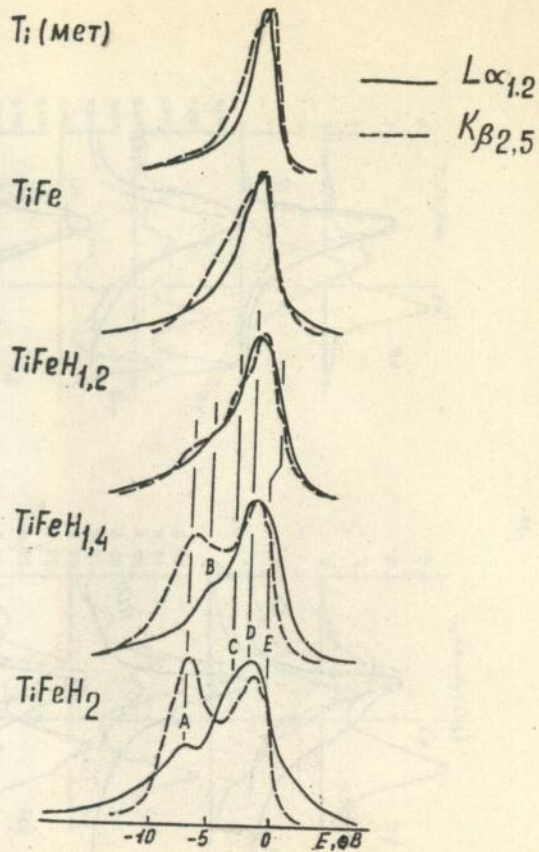
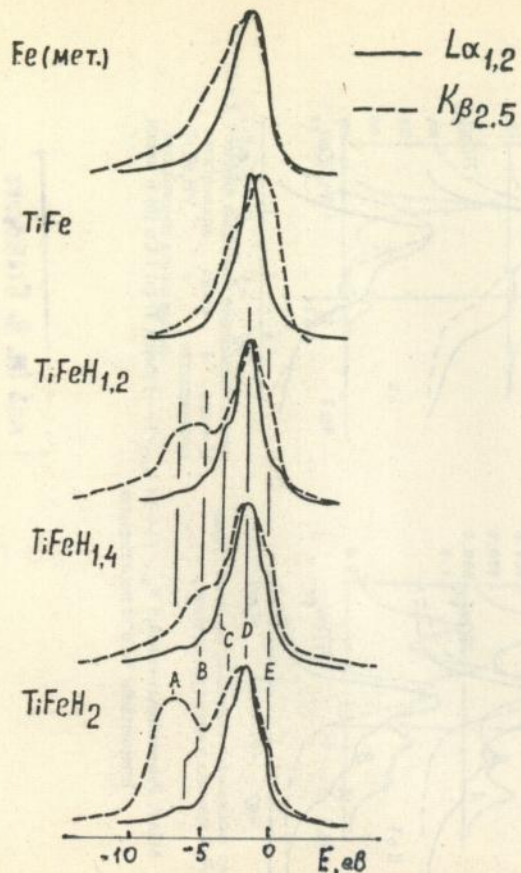


Мал.6. Розподіл локальних парціальних густин електронних станів у кластері $Ti_2Fe_4V_5$.



Мал.7. Рентгенівські емісійні $K_{\beta 2,5}$ (—) і $L_{\alpha 2}$ (----) смуги Ti (п) і Co (б) в металах, інтерметалідах TiCo та його гідрідах.

АНБ ІМ. В. СТОФАНІ
АН УРСР



Мал.8. Рентгенівські емісійні $K\beta_{2,5}$ - (----) і $L\alpha_{1,2}$ - (—) смуги Ti (а) і Fe (б) в метали, інтерметаліди TiFe та його гідрідах.

Подписано в печать 16.11.92г. Формат 60x84/16
Бумага писчая. Усл.печ.л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ №1739

Отпечатано ЦУФП ГНПП "Плодвиконсерв" г. Киев, Саксагамского,1.

459523

As 26.355
AB 26.355