

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Катарина Баталовић

**Хидриди легура прелазних метала
4. групе са гвожђем и никлом – од
електронске структуре до примене
за складиштење водоника**

докторска дисертација

Београд, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Katarina Batalović

**Hydrides of transition metal alloys (4th
group metals with Ni and Fe) – from the
electronic structure to hydrogen storage
applications**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

Научноистраживачки рад ове докторске дисертације урађен је у склопу пројекта “Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије”, ОИ 171001, чији је руководилац др Божидар Цекић. Истраживања су спроведена у Институту за нуклеарне науке “Винча”, Лабораторији за нуклеарну и плазма физику (011), под руководством ментора др Драгице Стојић, научног саветника. Ментор на Факултету за физичку хемију је академик, проф. др Миљенко Перић.

Чланови комисије:

1. Проф. др Миљенко Перић, редовни професор Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду и редовни члан САНУ
2. Проф. др Славко Ментус, редовни професор Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду и дописни члан САНУ
3. др Драгица Стојић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду
4. др Васил Котески, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду

Овај рад је посвећен мојим драгим родитељима, Зорици и Данилу

Неизмерну захвалност дугујем најдражем Професору, академику Миљенку Перићу, чија ме је безрезервна подршка пратила током свих година студија. Част ми је и огромно задовољство што сам имала привилегију да ме у свет науке уведе особа тако изузетних професионалних и људских квалитета.

Посебно се захваљујем свом ментору, др Драгици Стојић, која је својом визијом, проистеклом из дугогодишњег интересовања за водоничну енергију, обликовала тему моје докторске дисертације и дала ми праве смернице у раду и шири поглед на научне и животне изазове. Дугујем велику захвалност и за указано поверење, несебично лично и професионално залагање, стрпљење и помоћ током експерименталних истраживања и израде тезе.

Веома сам захвална др Василу Котеском, који ми је несебично преносио своје знање и тајне теоријских метода и на чију помоћ, пријатељске савете и критичке коментаре сам могла да рачунам у сваком тренутку и Проф. др Славку Ментусу на корисним сугестијама и интересовању за мој рад.

Велику захвалност дугујем и:

др Божидару Цекићу, који ми је својим ентузијазмом и залагањем пружао безрезервну подршку у раду и прихватио ме као део свог тима,

драгим колегама др Јелени Белошевић-Чавор, др Ани Умићевић и Валентину Ивановском, за свакодневну сарадњу и подршку,

Јани Радаковић, чије пријатељство ми је било извор идеја, подстицаја и ослонца у сваком тренутку

и свим другим колегама из Института за нуклеарне науке „Винча“ који су учествовали на реализацији експерименталних мерења,

др Андражу Коцјану из Института Јожеф Штефан, за велики допринос у експерименталном раду на легурама Ti-Fe-Ni и лепу сарадњу,

Проф др. Јелени Радић-Перић, за свесрдну помоћ и дивне тренутке,

Ани и Весни, уз које нисам осећала границе у раду,

Саши који ме је подржавао и разумео.

Хидриди легура прелазних метала 4. групе са гвожђем и никлом – од електронске структуре до примене за складиштење водоника

Сажетак:

Имајући у виду значај енергије за људско друштво, проналажење одрживог система њеног добијања, транспорта и коришћења је један од основних задатака модерне науке. Пре нешто више од пола века започета су испитивања металних хидрида као начина складиштења водоника. Време ће показати да ли ће баш водоник бити гориво будућности, али оно што је сигурно је да су сва досадашња испитивања металних хидрида у великој мери допринела разумевању процеса интеракције гасовитог водоника са металима (легурама) и развоју бројних практичних примена метал-водоничних система. Истраживања на овом пољу се настављају, а поред незаобилазних експерименталних испитивања врло значајну улогу имају и методе засноване на теорији функционала густине (DFT), јер омогућавају испитивање модела идеалних или контролисаних система и разумевање фундаменталних веза између састава и структуре материјала и његових особина.

Предмет испитивања у овој тези су хидриди легура метала 4. групе (Ti, Zr, Hf) са Ni и Fe као потенцијални материјали за складиштење водоника. Методом FP-(L)APW+lo, која примењује DFT у прорачунима *bulk* кристалних система, испитана је стабилност легура и хидрида, њихова електронска структура, стабилност различитих кристалних решетки и интерстицијалних позиција. Додатно, применом експерименталних метода испитана је апсорпција и десорпција водоника у легурама HfNi и TiFe_{1-x}Ni_x (x = 0.2 – 0.6).

На основу експерименталних испитивања у овој тези и литературних података, испитиване легуре су поређене по особинама од интереса за складиштење водоника: разматрана је термодинамика формирања хидрида (енталпија формирања хидрида, положај равнотежног притиска, температура десорпције водоника...), кинетика процеса апсорпције водоника, капацитет за складиштење. На основу поређења електронске структуре легура и хидрида, разматрана је природа интеракције водоника са металима и трансфер наелектрисања. Термодинамичке величине добијене на основу израчунатих енергија формирања

хидридних фаза показују задовољавајуће слагање са експерименталним вредностима, а нарочито добра слагања су добијена у тренду стабилности хидрида различитих легура и температурама десорпције. Нађено је и да промена запремине и кристалне структуре имају дестабилизујући ефекат, док хемијска интеракција водоника са металима легуре има доминантан, стабилизујући ефект у процесу формирања хидрида испитиваних легура. На основу стабилности различитих фаза потврђена је кристална структура ZrNi монохидрида и претпостављена деформација орторомбичне кристале решетке HfNi и $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ при формирању монохидрида; такође је и размотрена могућност постојања орторомбичне монохидридне фазе при хидрирању мартензита TiNi.

На основу уочених трендова, претпоставка је да би модификација легуре Ti-Zr-Ni заменом мале количине никла гвожђем могла додатно да дестабилизује орторомбичне хидриде који настају при апсорпцији водоника, без утицаја на кинетику и капацитет апсорпције водоника, и буде пут даљем усавршавању АВ легура за примене у складиштењу водоника.

Кључне речи: метални хидрид; електронска структура; складиштење водоника; енергија формирања; DFT; FP (L)APW+lo; (Hf,Zr,Ti)(Ni,Fe) легуре;

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Теоријска физичка хемија чврстог стања

УДК број: 544.344-19:[544.27:546.11](043.3)

Hydrides of transition metal alloys (group IV metals with Ni and Fe) – from the electronic structure to hydrogen storage applications

Abstract:

Due to the large significance of energy for human society, one of the main goals of modern science is the discovery of sustainable energy supplies: sources, storage and utilization methods. Research of metal hydrides for hydrogen storage application started over a half century ago. Time will tell whether hydrogen is the fuel of the future; but without doubt the research of metal hydrides conducted so far has contributed to the understanding of metal-hydrogen interaction and led to many practical applications of metal hydrides we have today. Ongoing research in this field includes, besides unavoidable experimental methods, computational methods based on density functional theory (DFT), which allow investigation of ideal or controlled systems and understanding of structure-property and composition-property relations in materials.

In this dissertation, hydrides of transition metal alloys (formed between group IV metals – Ti, Zr, Hf, and Ni and Fe) are considered as potential materials for hydrogen storage. Electronic structure, stability of alloys and their hydrides and stability of different crystal structures and interstitial hydrogen positions are studied by the FP-(L)APW+lo method, based on DFT implementation for bulk crystals. Also, experimental methods are used to study absorption and desorption of hydrogen in HfNi and $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0.2 - 0.6$).

Combining the experimental results from this dissertation and the ones available in literature, studied alloys are compared on the basis of their properties important for hydrogen storage applications: thermodynamics of hydride formation (hydrogen formation enthalpy, equilibrium pressure, desorption temperature...), kinetics of hydrogen absorption and storage capacity. The nature of the metal-hydrogen interaction, as well as charge transfer, is also considered based on the calculated electronic structure of alloys and hydrides. Thermodynamical quantities obtained from the calculated formation energies of hydride phases are in satisfactory agreement with experimental values; among them, the best agreement is found for hydride stability trend of different alloys and desorption temperatures. The change of crystal lattice volume and structure has a destabilizing effect, while the chemical interaction between hydrogen and metals

have dominant and stabilizing effect, in the hydride formation process. Based on the calculated stability of different phases, previously argued crystal structure of ZrNiH is confirmed, and deformation of orthorhombic crystal lattices of HfNi and $\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{Ni}$ monohydrides is assumed. Also, possibility of orthorhombic monohydride phase of TiNi martensit is considered.

Based on the trends that were observed, modification of Ti-Zr-Ni by a substitution of nickel by iron is expected to further destabilize orthorhombic hydrides, formed during hydrogen absorption in this alloys (without worsening kinetics and capacity of hydrogen absorption), and provide a basis for further improvement of AB alloys for hydrogen storage applications.

Keywords: metal hydride; electronic structure; hydrogen storage; formation energy; DFT; FP (L)APW+lo; (Hf,Zr,Ti)(Ni,Fe) alloys;

Scientific field: Physical chemistry

Field of scientific specialization: Theoretical physical chemistry of the solid state

UDC number: 544.344-19:[544.27:546.11](043.3)

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. СКЛАДИШТЕЊЕ ВОДОНИКА У ЛЕГУРАМА МЕТАЛА	3
2.1 Складиштење водоника.....	3
2.2 Хидриди.....	8
2.3 Метални хидриди	10
2.3.1 Механизам формирања металних хидрида.....	12
2.3.2 Термодинамика формирања хидрида.....	15
2.3.3 Кинетика формирања хидрида	19
3. ТЕОРИЈА ФУНКЦИОНАЛА ГУСТИНЕ	24
3.1 Основе теорије функционала густине	26
3.2 Компјутационе методе	32
3.2.1 Решавање Кон-Шамових једначина.....	32
3.2.2 Решавање Кон-Шамових једначина идеалног кристала	35
3.2.3 FP-(L)APW+lo метода и карактеристике коришћеног програмског пакета.....	38
4. ДЕФИНИСАЊЕ ЦИЉА РАДА НА ОСНОВУ АКТУЕЛНИХ ПРОБЛЕМА У ОБЛАСТИ МЕТАЛНИХ ХИДРИДА	42
5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ	48
5.1 Припрема узорка.....	48
5.2 Карактеризација узорка (XRD, SEM)	48
5.3 Месбауерова спектроскопија.....	49
5.4 Испитивање апсорпције/десорпције водоника.....	49
6. ДЕТАЉИ ПРОРАЧУНА	52
7. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	54
7.1 HfNi.....	54
7.1.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo	55
7.1.2 Експериментално испитивање.....	63
7.2 ZrNi	69
7.2.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo.....	70
7.3 TiNi	77
7.3.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo.....	77
7.4 Ti _{0.64} Zr _{0.36} Ni.....	84
7.4.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo.....	84

7.5 TiFe _{1-x} Ni _x (x = 0 - 0.75)	91
7.5.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo	91
7.5.2 Експериментално испитивање	97
7.6 Дискусија	103
7.6.1 Складиштење водоника - поређење експерименталних и теоријских резултата.....	103
7.6.2 Коришћење семиемпиријских модела за предвиђање стабилности хидрида.....	109
7.6.3 Прорачуни електронске структуре - шта нам још могу рећи.....	110
8. ЗАКЉУЧАК.....	115
9. ЛИТЕРАТУРА.....	119
10. ПРИЛОЗИ	128
П1 Семиемпиријски модели за предвиђање стабилности хидрида легура ...	128
П2 Механизми реакција хидрирања	129
П3 Кристали и Блохова теорема.....	131
П4 Метод (линеаризованих) проширених равних таласа	133
П5 Електронска структура кристала	135
П6 Израчуната Бадерова наелектрисања.....	137
П7 Енергије метала и изолованих атома	138
П8 РСТ криве TiFe-H и ZrNi-H система.....	139
11. БИОГРАФИЈА АУТОРА	140
12. ИЗЈАВЕ	141
1. Изјава о ауторству.....	141
2. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.	142
3. Изјава о коришћењу	143

1. УВОД

„Science is what we understand well enough to explain to a computer.

Art is everything else we do.“

Donald Knuth (1938 -)

Енергија је један од неопходних услова за опстанак људи; зато су њена производња и конверзија биле и остале неке од најважнијих активности људског друштва. Извори енергије су се са временом мењали: енергија је у почетку добијана радом људи и домаћих животиња, из Сунца и ветра, док се највећи кораци у развоју цивилизације поклапају са проналаском нових извора енергије и енергијских медијума: угља, нафте, електричне енергије, нуклеарне енергије. Данас, када се и развијеност држава мери потрошњом енергије по глави становника, јасно је да је „енергија кључ за напредак људског друштва као и да еволуција људског друштва зависи од конверзије енергије за људску употребу“ [1]. Међутим, иако је потрошња енергије несумљиво покретач индустријализације и економског развоја, све већи захтеви за енергијом постављају пред модерно друштво фундаменталне проблеме ограничених ресурса и загађења животне околине. Ови проблеми су алармантни при коришћењу фосилних горива која представљају извор више од 4/5 укупне потрошње енергије у свету. Од нових извора енергије очекује се да омогуће човечанству одржив развој; из овог разлога су актуелна истраживања везана за све аспекте обновљивих извора енергије. Очекује се да ће у овом веку доћи и до преласка са масовног коришћења горива на бази угљоводоника на алтернативна решења, а једно од могућих горива будућности је водоник. Интензивна истраживања водоничне енергије трају већ више од пола века, а од интереса су начини добијања водоника, његовог складиштења и коришћења.

Складиштење водоника у чврстим материјалима показало се као добра алтернатива складиштењу молекулског водоника у гасовитом или течном стању, а као материјали од интереса испитују се и хидриди легура прелазних метала. Иако се показало да неке њихове особине није могуће поправити у довољној мери да би

проблем складиштења био у потпуности решен, из ових испитивања развиле су се многе примене металних хидрида и истраживања ових система се настављају. Интеракција гасовитог водоника са металима зависи од великог броја фактора - спољашњих услова, начина припреме узорка и величине честица, састава и структуре... Извођење експеримената у којима би променљива била само једна од наведених ставки би омогућило разумевање фундаменталних веза и дизајнирање напредних материјала који би били оптимални за одређену примену.

Развојем компјутерске технологије постало је могуће применити квантну хемију на модел-системе испитиваних материјала. Тако је разумевање ових феномена и уопште физичкохемијских особина хидрида базирано на компјутерским прорачунима електронске структуре постало саставни део научних испитивања, а синергија тако добијених резултата са експерименталним резултатима олакшава разумевање процеса складиштења водоника. Посебно, теорија функционала густине¹ је омогућила испитивања система који се састоје од огромног броја атома (нпр. кристални системи) и развијено је више метода у оквиру ове теорије са циљем проналажења компромиса између практичних ограничења (време трајања прорачуна, хардверски захтеви) и што верније репрезентације испитиваног материјала. Заједнички циљ свих радова заснованих на различитим теоријама је свакако успостављање узрочно-последичних веза и могућност предвиђања особина нових материјала, а ова теза је скромни допринос томе.

¹ DFT, Density Functional Theory

2. СКЛАДИШТЕЊЕ ВОДНИКА У ЛЕГУРАМА МЕТАЛА

2.1 Складиштење водоника

Горива су сва једињења у којима је енергија ускладиштена реверзибилно у облику хемијске енергије. Због њихове велике енергијске густине и развијених система њиховог коришћења она данас чине основу многих технолошких решења, од транспортних средстава до индустрије. Потпун прелазак на обновљиве изворе енергије би, поред многих још увек нерешених економских и технолошких препрека, значио и периодично коришћење флукса енергије. Зато се, у циљу масовног коришћења обновљивих извора енергије, као једна могућност разматра проналажење синтетичког енергијског медијума тј. горива као погодног секундарног извора енергије [2].

Још 1978. године је Бачнер истакао две основне предности молекулског водоника као горива будућности: практично неограничене количине водоника доступне су хемијски везане у најраспрострањенијем једињењу на Земљи – води и дистрибуција водоника у форми гаса не представља фундаментални технички проблем [3]. Интензивна истраживања у области водоничне економије у последњих 50 година односе са на начине добијања водоника, његовог складиштења и коришћења. Поред две већ наведене, технологија заснована на водонику има бројне друге предности: водоник се, као и нафта, може користити као универзално гориво и у домаћинствима, индустрији и моторним возилима; он је ефикасно гориво велике енергијске густине; развојем погодних начина коришћења, једини нус-производ коришћења водоника била би чиста вода па је и са еколошког аспекта овакво гориво прихватљиво [2,4].

Карактеристике неких стандардних енергијских медијума и водоника, приказане су у табели 1. Поређењем постаје очигледно да водоник, у односу на данас уобичајена горива, има знатно мању густину и врло ниску тачку кључања. Зато је погодно складиштење водоника један од изазова који се морају превазићи у циљу ефикасног коришћења водоничне енергије. С обзиром да је запремина једног килограма водоника при стандардним атмосферским условима 11.2m^3 , основни проблем складиштења водоника је редукација велике запремине коју

водоник заузима у гасовитом стању [2].

Табела 1. Особине водоника у поређењу са неким стандардним горивима; табела преузета из рада ван ден Берга и Арена [5]

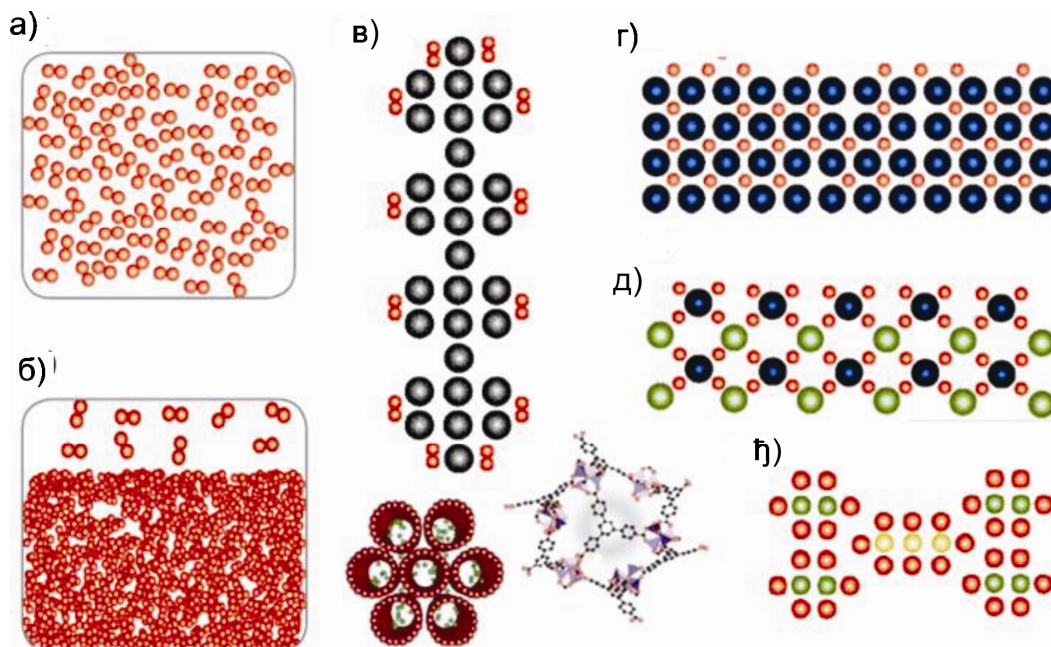
	водоник	бензин	метан	метанол
тачка кључања/К	20.3	350-400	111.7	337
густина (гс) ^а /kgm ⁻³	70.8	~700	425	797
Густина(гс) ^б /kgm ⁻³	0.08	~4.7	0.66	-
топлота сагоревања/МЈkg ⁻¹	120	44.5	50.0	20.1
топлота сагоревања ^в /МЈm ⁻³	8960	31170	21250	16020
температура паљења ^г	858	495	807	658

^а течна стање на тачки кључања; ^б гасовито стање при стандардним условима; ^в за течна горива ^г у ваздуху;

Дугогодишња истраживања у овој области [6-8] довела су до три основна приступа решавању овог проблема. Повећање густине водоника у неком систему за складиштење подразумева примену рада при компресији гаса, или спуштање температуре у систему испод критичне тачке за водоник, или редукцију одбојних сила међу атомима/молекулима водоника кроз нпр. интеракцију са другим елементима [2]. Различити начини складиштења водоника који произилазе из датих приступа шематски су приказани на слици 1.

Складиштење водоника у облику компримованог гаса одликује се малом запреминском густином, високом ценом и сигурносним ризицима услед екстремно високог притиска [9]. Широка применљивост течног водоника зависи од могућности да се цена његове производње снизи и постане упоредива са ценом других енергената, али би у сваком случају, као и при коришћењу компримованог гаса, сигурносни ризици повезани са екстремним условима складиштења били неизбежни. Складиштење водоника у чврстим материјалима показало се као добра алтернатива складиштењу молекулског водоника у гасовитом или течном стању пре свега из сигурносних разлога и због веће запреминске густине [10]. Различити материјали који се користе у те сврхе постављају нове изазове које је потребно превазићи: физисорпција водоника на наноцевима или другим материјалима до данас се чини као лош избор, због јако ниских температура

десорпције водоника и коначних могућности за повећање специфичних површина за адсорпцију. Метални хидриди, имајући на уму тежине метала који се користе, имају низак масени удео водоника у коначном хидриду.



Слика 1. Начини складиштења водоника а) компримован гас; б) у течном стању на криогенским температурама; в) адсорпцијом на површини материјала; г) у металним хидридима; д) у комплексним хидридима; е) у хемијским хидридима; густина водоника расте од в) до е); слика преузета из извештаја Одељења за енергију САД о енергетској ефикасности и обновљивој енергији <http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov>

С друге стране, високе температуре апсорпције/десорпције водоника и лоша кинетика ових процеса остају мане комплексних хидрида, који су интересантни због могућности постизања значајних масених удела ускладиштеног водоника. Хемијски хидриди имају, за сад, сличне мане као и комплексни хидриди, уз додатни проблем нереверзибилности процеса апсорпције/десорпције, али би у перспективи могли понудити нека нова решења која би проблематику проналажења оптималног система складиштења за мобилне примене приближила захтеваним условима [5,8,11,12].

Неки од начина складиштења водоника и енергије уопште упоређени су у табели 2. Посматрајући различите начине складиштења водоника намеће се општи закључак да је већа густина ускладиштеног водоника повезана са његовом мањом доступношћу. Тако се у хемијским хидридима може складиштити највећа енергија у најмањој запремини, али је реверзибилност оваквог процеса, а самим

тим и доступност водоника, за сада нерешив проблем [11].

Табела 2. Поређење различитих начина складиштења енергије: масени удео водоника, густина, специфична густина и специфична енергија; табела преузета из књиге „Hydrogen as future energy carrier“ [2]

	масени удео водоника (%)	густина ($\text{g}_\text{H}/\text{dm}^3$)	специфична густина енергије (kJ/dm^3)	специфична енергија (kJ/g)
водоник (200bar)	100.0	17	2.4	141.0
MgH₂	7.6	101	14.4	10.9
TiFeH₂	1.8	96	13.7	2.7
LaNi₅H₆	1.4	89	12.7	1.9
течни водоник	100.0	70	10.0	141.0
метанол	12.5	99	19.0	22.7
бензин			33.4	47.6
Pb батерија				0.2

Особине које би идеалан материјал за складиштење водоника, за мобилне примене, из економских и еколошких разлога требало да има су [6,13,14]:

- 1) велики капацитет за складиштење – минимални масени удео водоника 6,5% и густина $65 \text{ g}/\text{dm}^3$
- 2) температура десорпције водоника до око $100 \text{ }^\circ\text{C}$
- 3) реверзибилност апсорпционо-десорпционог циклуса¹
- 4) ниска цена
- 5) погодан састав – ниско токсичне, неексплозивне и инертне (на воду и кисеоник) елементе (једињења)

У зависности од сврхе складиштења (мобилна, стационарна примена) захтеви везани за капацитет се могу мењати, али су оперативни услови било ког система, одређени термодинамиком и кинетиком интеракције водоника са материјалом: енталпијом реакције апсорпције водоника (идеално у опсегу -15 до -

¹ мисли се на постизање реверзибилности при условима што ближим амбијенталним; овај захтев углавном подразумева температуре десорпције водоника што ближе собној и ниске притиске за апсорпцију (равнотежни притисак реда неколико bar-а) или лаку нетермалну трансформацију између субстрата и продукта

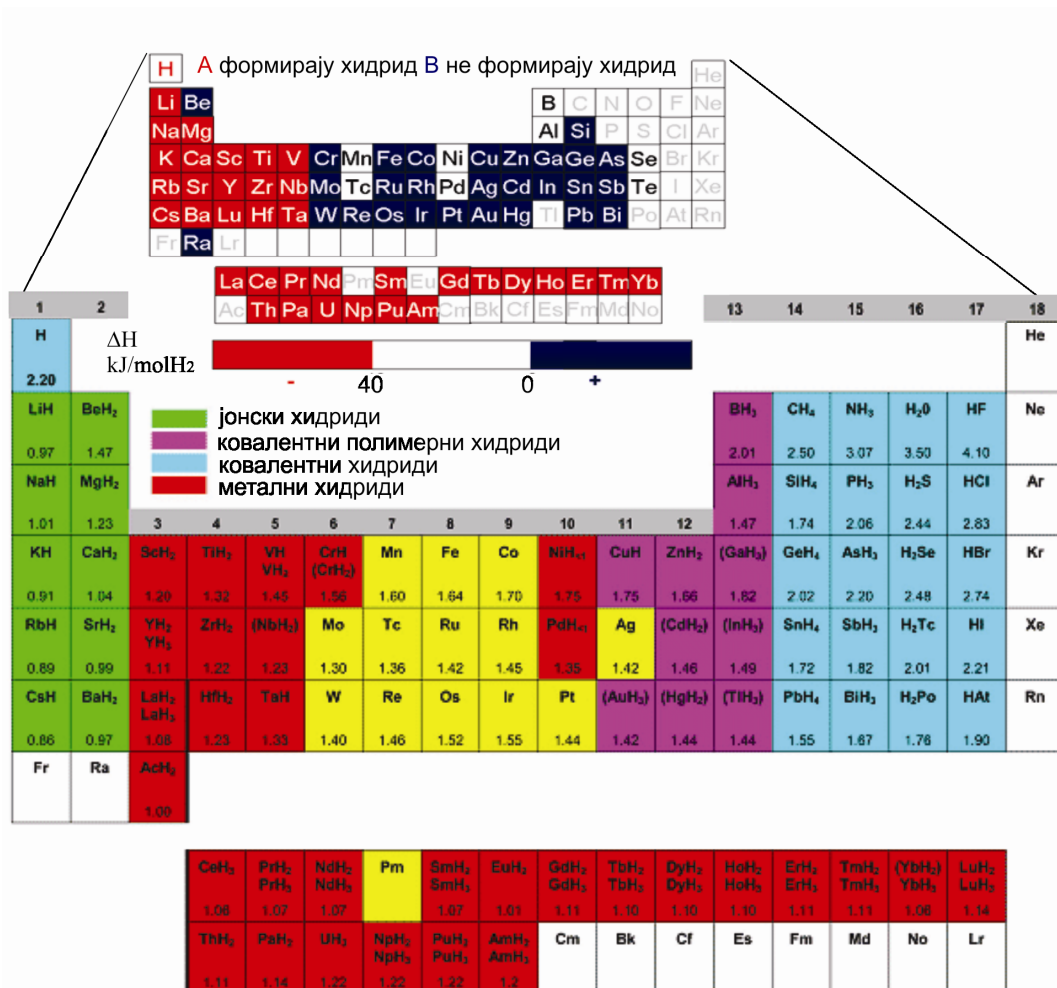
24 kJ/molH), брзином реакције апсорпције и десорпције (идеално $\geq 0,02$ gH₂/s), десорпционом температуром, могућношћу циклирања² (идеално >10000 циклуса) [8]. Ниједан од данас познатих материјала за апсорпцију водоника не испуњава све минималне потребне услове да би се сматрало да је проблем складиштења водоника близу решења, па се потрага за оптималним начином складиштења водоника наставља.

Дугогодишња испитивања, првенствено у области интеракције материјала са водоником, довела су и до развоја различитих примена повезаних са складиштењем водоника, тј. његовом реверзибилном апсорпцијом/десорпцијом. Избор неког од тренутно познатих начина складиштења повезан је са практичном применом која се очекује, а која у већини случајева не захтева стриктно испуњавање свих пет горе наведених особина идеалног складиштења [8]. За све досадашње и будуће примене, познавање самог процеса интеракције водоника са материјом је од огромног интереса и одређује бар прве три поменуте особине.

² под циклирањем се подразумева понављање процеса апсорпције и десорпције водоника

2.2 Хидриди

Велики број елемената из периодног система реагује са водоником формирајући хидриде, уз везивање или ослобађање енергије [15]. Класификација хидрида могућа је на основу врсте везе у њима, што је приказано на слици 2.

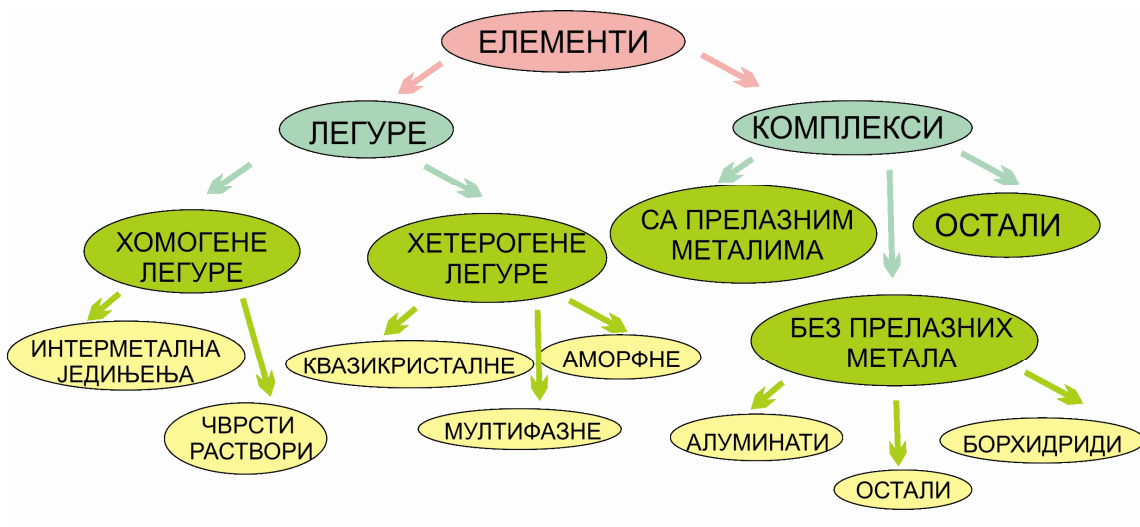


Слика 2. (горе) Енталпија формирања бинарних хидрида као основа поделе елемената на оне који формирају хидриде и оне који их не формирају; (доле) периодни систем елемената бинарних хидрида са назначеним електронегативностима елемената [16]; слике преузете из рада Сандрока [15] и Ритмајера и Вителмана [17];

Са алкалним и земноалкалним металима водоник формира јонске хидриде, као што су нпр. LiH , MgH_2 , BeH_2 . Ковалентне хидриде формирају елементи 13-15. групе и неки лаки метали 1-4. групе. Прелазни метали, лантаниди и актиниди са водоником формирају углавном металне хидриде. Не може се повући строга црта међу њима, а подела хидрида врши се на основу електронегативности

елемената. Само мали број прелазних метала нема стабилне хидриде и то су метали од Cr (6. група) до Cu (11. група), слика 2. У овој групи постоје само PdH_2 , врло нестабилан NiH ($\text{NiH} \leq 1$) и слабо дефинисани хидриди хрома (CrH , CrH_2) и бабра CuH . Стога је у литератури присутна подела елемената на оне који формирају хидриде и оне који их не формирају [2]. Врсте веза у бинарним хидридима, као и енталпије реакција формирања хидрида, приказане су шематски на слици 2. Додатно, лаки метали 13. групе формирају метал-хидридне комплексе са водоником $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{AlH}_4]^-$, а затим и ковалентне или јонске везе са катјоном, чиме се добијају врло стабилни комплексни хидриди (нпр. NaAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ [18]).

Пошто је са становишта примене хидрида за реверзибилно складиштење водоника потребан одговарајући опсег притисака и температура за реакције апсорпције и десорпције водоника, у циљу добијања одговарајућих карактеристика хидрида често се комбинују елементи који формирају врло стабилне хидриде (А), са елементима који не формирају хидриде или формирају нестабилне хидриде (В). На слици 3 представљене су класе материјала чији хидриди се испитују у сврху примена везаних за складиштење водоника.



Слика 3. Класе материјала од интереса за складиштење водоника; слика направљена по подели Сандрока [15]

2.3 Метални хидриди

Испитивање металних хидрида започето је пре око 150 година, када је Грахам у раду објављеном 1866. описао способност Pd да апсорбује велике количине водоника [19]. Први извештаји о реверзибилном формирању хидрида интерметалних једињења укључују рад Либовица и сарадника објављен 1958. године о $ZrNiH_3$ [20] и ране радове Рејлија и Висвала, крајем шездесетих година прошлог века, о хидрирању Mg_2Ni и Mg_2Co [21,22]. Ови радови су претходили открићу реверзибилног хидрирања $LiNi_5$ 1970. године [23] и даљем порасту броја истраживања металних хидрида, која су довела до комерцијализације Ni-MH батерија [24] и данашњих истраживања складиштења водоника у облику металних хидрида за стационарне и мобилне примене [7,15,25]. Опсежна истраживања у овој области довела су до развоја различитих примена металних хидрида [26,27] и то у затвореним термодинамичким системима (топлотни мотори, температурски сензори, топлотне пумпе, системи за хлађење) [15,28], системима за компресију водоника [15] и при пречишћавању гасова на основу селективне апсорпције водоника (за одвајање водоника од других гасова или раздвајање изотопа водоника) [15,29]. Показало се да већина металних хидрида има масени удео водоника испод потребног за складиштење за мобилне примене или употребу у горивним ћелијама, али су неке њихове апсорпционе и десорпционе карактеристике одличне и вероватно је да ће у будућности играти битну улогу у водоничној економији [6]. Нарочито актуелна последњих година су испитивања наноструктурних металних хидрида, која нуде могућност превазилажења неких ограничења услед специфичних хемијских и физичких особина честица нанодимензија [18].

Легуре добијене од два или више метала имају различите карактеристике од карактеристика самих полазних метала, па је и реакција легура метала са водоником, са термодинамичког и кинетичког становишта, различита од реакције са чистим металима [10]. Бинарни хидриди прелазних метала као и хидриди легура прелазних метала су углавном металног карактера и сматрају се металним хидридима.³ Метални хидриди често имају исту кристалну структуру као полазни

³ по дефиницији, метални хидрид је једнофазно једињење водоника и метала (легура) [18]

метал (тј. метална легура), при чему је атом водоника на интерстицијалној позицији у кристалној решетки; из тог разлога се ови хидриди често називају и интерстицијални хидриди. У њима атом водоника носи негативно наелектрисање чија количина зависи од електронегативности метала.

Истраживања су показала да посебно неке хомогене легуре (интерметална једињења и чврсти раствори) показују одличне карактеристике у реакцији са водоником, а класификација њихових хидрида врши се на основу опште формуле самих легура, $A_xB_yH_n$. Елемент А је метал који гради стабилан хидрид и то може бити алкални или земноалкални метал, ретка земља или прелазни метал 3-4. групе периодног система. Елемент В је прелазни метал 5-10. групе периодног система, који самостално не формира хидрид или формира нестабилан хидрид.

Табела 3. Значајне фамилије интерметалних хидрида; за представнике фамилија дати су капацитет и термодинамички параметри (равнотежни притисак на датој температури, p_{eq}); у циљу поређења наведене су и карактеристике најиспитиванијег елемента за складиштење, магнезијума; табела преузета из рада Чена и Зуа [12]

Тип легуре	пример	хидрид	масени удео водоника (%)	p_{eq} , Т
A₂B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3.6	1bar, 555K
AB	TiFe	TiFeH _{1.8}	1.9	5bar, 303K
AB₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	3.0	10 ⁻⁸ bar, 323K
AB₃	CaNi ₃	CaNi ₃ H _{4.4}	1.8	0.5bar, 298K
AB₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1.4	2bar, 298K
A	Mg	MgH ₂	7.6	1bar, 573K

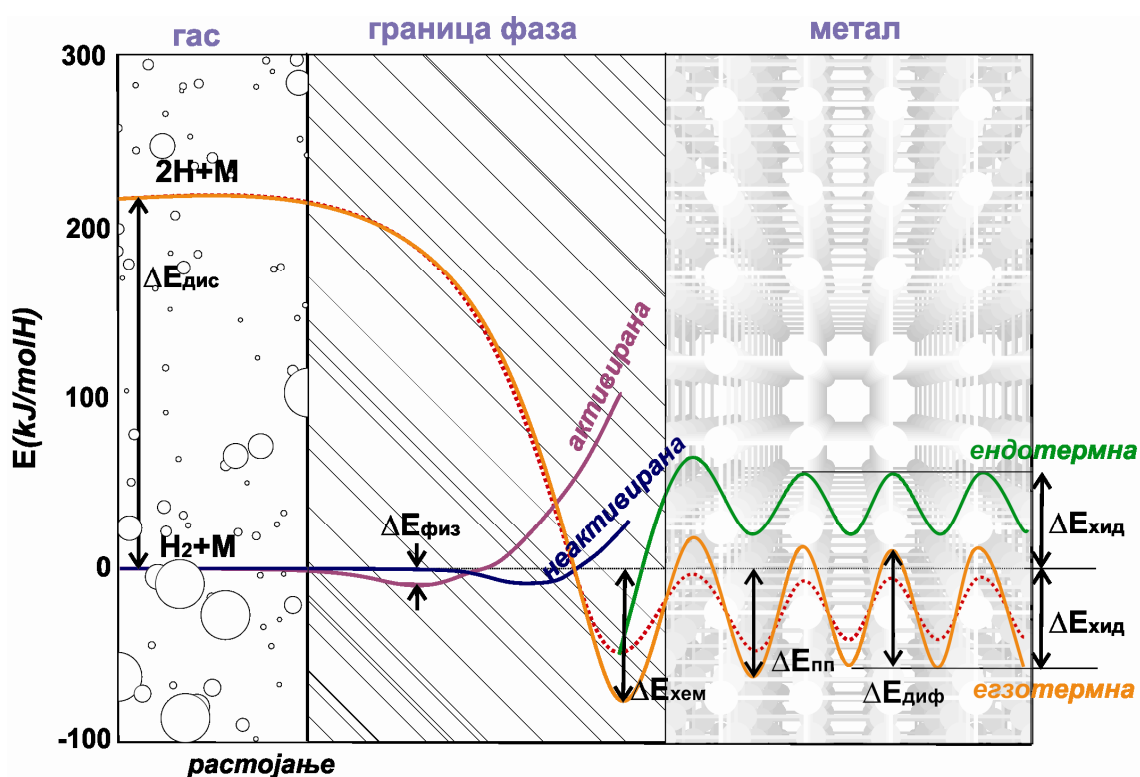
Неке од најбитнијих фамилија интерметалних једињења и карактеристични представници ових фамилија наведени су у табели 3. Даља могућност модификације карактеристика хидрида интерметалних једињења подразумева модификацију њиховог састава делимичном супституцијом А или В метала (или оба) погодним елементима при чему може а не мора доћи до промене кристалне структуре легуре.

2.3.1 Механизам формирања металних хидрида

Типична реакција формирања металног хидрида може се представити једначином [30]:



Реакција гасовитог водоника са металом, тј. апсорпција водоника, може се описати кроз поједностављену једнодимензионалну криву потенцијалне енергије⁴ која је приказана на слици 4.



Слика 4. Упростићена шема Ленард-Донсовог потенцијала за реакцију водоника са металом; $\Delta E_{\text{дис}}$ – енергија дисоцијације молекула водоника; $\Delta E_{\text{физ}}$ – енергија физисорпције молекула водоника; $\Delta E_{\text{хем}}$ – енергија хемисорпције атома водоника; $\Delta E_{\text{пп}}$ – енергија атома водоника у потповршинском слоју метала; $\Delta E_{\text{диф}}$ – енергија дифузије атома водоника кроз кристалну решетку; $\Delta E_{\text{хид}}$ – енергија реакције хидрирања; црвена крива одговара такође егзотермној реакцији са другачијом енергијом хемисорпције и дифузије

Потенцијална енергија система, посматраног од почетног стања молекула водоника на довољном растојању од површине метала до крајњег стања металног хидрида, има више сукцесивних, локалних минимума који одговарају:

⁴ Ленард-Донсов потенцијал [31]

молекулској или атомској адсорпцији на површини метала, атомској апсорпцији у потповршинским слојевима и апсорпцији водоника унутар металне решетке [31]. Спољашњи услови, као што су температура и притисак водоника у систему, као и природа метала одређују ток реакције и крајње стање.

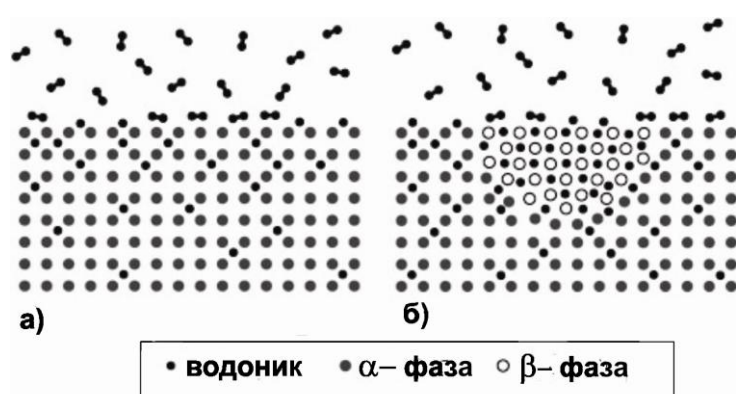
При енергијама водоника доста мањим од енергије активације за дисоцијацију, молекули водоника су физисорбовани на површини метала и остају заробљени у плитком потенцијалу без дисоцијације – у овом случају молекул водоника интерагује са атомима метала слабир Ван дер Валсовим силама, а енергијска промена у реакцији је реда $E \approx 1-5 \text{ kJ/molH}_2$ [32]. Због слабих веза карактеристичних за физисорпцију на собној температури нема значајне адсорпције по овом механизму; из истог разлога је складиштење водоника на материјалима велике специфичне површине, као што су угљеничне наноцеви или метал-органска једињења⁵ могуће само на температурама знатно нижим од 0°C [33]. Уколико су притисак и температура довољно високи, молекул водоника дисосује дозвољавајући атомима водоника да формирају везе са металом у процесу хемисорпције; при том се ослобађа енергија реда $E \approx 50 \text{ kJ/molH}_2$ [2]. Хемисорпција укључује трансфер електрона између метала и молекула водоника, а термална или каталитичка активација може бити неопходна за превазилажење енергијске баријере за дисоцијацију [18]. Различита места на површини метала су мање или више погодна за дисоцијацију, па једном хемисорбовани атоми водоника могу имати велику покретљивост на површини. После адсорпције на површини атоми водоника пролазе у потповршинске слојеве и даље дифундују кроз металну решетку до интерстицијалних позиција.

Раствор атома водоника у металу при малим концентрацијама водоника у металној решетки ($H/M < 0.1$)⁶ назива се α -фаза. Метал се при апсорпцији водоника шири; повећање запремине јединичне ћелије кристалне решетке метала је пропорционално концентрацији водоника и износи око $2-3 \text{ \AA}^3$ по атому водоника [34]. Са повећањем концентрације водоника у α -фази ($H/M > 0.1$) интеракција Н-Н постаје значајна и долази до стабилизације нове, β -фазе; ово је шематски приказано на слици 5. β -фаза је стехиометријски хидрид у којем се атоми

⁵ енг. Metal-Organic Frameworks, скраћено MOFs

⁶ Н/М-(енг. Hydrogen to Metal) - број атома водоника по атому метала легуре, један од уобичајених начина изражавања количине ускладиштеног водоника

водоника налазе на тачно одређеним позицијама у кристалној решетки. Ова фазна трансформација ($\alpha \rightarrow \beta$) може да резултује или само даљим повећањем запремине или променом кристалне структуре и често постоји енергијска баријера повезана са повећањем запремине и енергијом границе фаза [18]. Повећање запремине између коегзистирајуће α - и β -фазе је 10-20% од запремине металне решетке, па се на граници фаза развија значајно напрезање и стварају унутрашњи дефекти, што обично води до ломљења кртих интерметалних једињења. Финални хидрид је прах величине честица 10-100 μm .



Слика 5. Приказ нуклеације β - фазе метала при апсорпцији водоника; а) формирање α - фазе хидрида б) коегзистенција α - и β - фазе; слика преузета из рада Берубе и сарадника [18]

При апсорпцији водоника долази и до драстичних промена електронске структуре у металу; својим електроном атом водоника доприноси зонској структури метала [2,8]. Протон атома водоника привлачи електроне метала па су енергије електронских стања метала који имају значајну амплитуду на месту протона снижене у односу на метал. На приказу зонске структуре⁷, ова стања снижене енергије виде се као стања нечистоћа или нови $band$ ⁸-ови на дну валентне зоне метала, најчешће 6-8 eV испод Фермијевог нивоа (E_F).⁹ Непопуњена електронска стања метала могу такође бити повучена испод Фермијевог нивоа. Показало се да око половина електрона водоника може да се смести у ова празна стања док додавање остатка електрона на E_F резултује њеним подизањем у хидриду [35].

⁷ види прилог 5

⁸ својствена енергија електрона у кристалу, $\epsilon_n(\vec{k})$

⁹ највиши енергијски ниво попуњен електронима на апсолутној нули ($T=0\text{ K}$)

2.3.2 Термодинамика формирања хидрида

Посматрајмо реакцију формирања хидрида, једначина (2.1). При константном притиску и температури, термодинамички услов за одигравање реакције је:

$$\Delta G^f = G_{M_yH_x} - (yG_M + \frac{x}{2}G_{H_2}) \leq 0 \quad (2.2)$$

где је:

ΔG^f - промена Гибсове слободне енергије у реакцији

$G_{M_yH_x}$, G_M , G_{H_2} - Гибсова слободна енергија хидрида, метала и молекула водоника

Дакле, чак и ако при одређеним условима због постојања енергијских баријера или споре дифузије реакција није кинетички повољна, негативна промена Гибсове слободне енергије у реакцији значи да су испуњени термодинамички услови за њено одигравање. Ова промена дата је Гибс-Хелмхолцовом једначином:

$$\Delta G^f = \Delta H^f - T\Delta S^f \quad (2.3)$$

где је:

ΔH^f - промена енталпије у реакцији (енталпија формирања)

ΔS^f - промена ентропије у реакцији

T-температура

Енталпија хидрирања¹⁰ је најчешће негативна за реакцију хидрирања (егзотермни процес). Главни допринос ентропији реакције је смањење ентропије водоника при преласку из гасовите фазе у хемисорбован водоник и одговара приближно стандардној ентропији водоника ($\Delta S_0 = -130JK^{-1}mol^{-1}H_2$) за све метал-хидридне системе. Зато је реакција апсорпције фаворизирана на нижим температурама где је енталпијски допринос већи. Такође, да би повратна реакција тј. реакција десорпције водоника, била термодинамички повољна, вредност $T\Delta S^f$ мора бити већа од ΔH^f , што се при константном притиску постиже подизањем температуре у систему (из тог разлога је за већину хидрида потребно подићи температуру преко 200°C да би дошло до десорпције) [18].

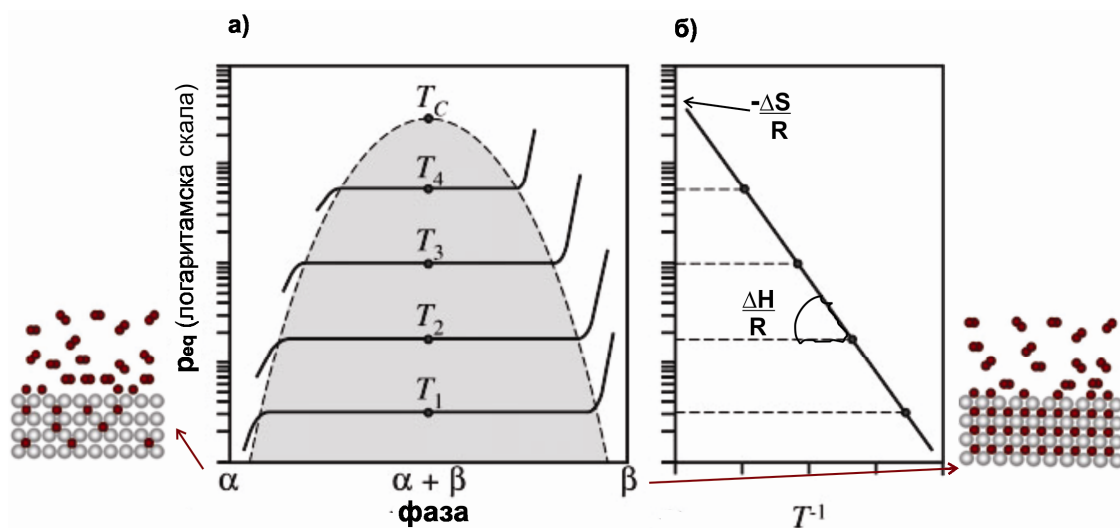
Испитивање термодинамичких особина металних хидрида заснива се на одређивању тзв. притисак-састав изотерми (PCT криве).¹¹ Оне приказују зависност концентрације водоника у решетки метала од притиска гасовитог водоника на

¹⁰ представља апсорбовану или ослобођену топлоту при константном притиску током реакције

¹¹ енг. Pressure-Composition-Temperature, скраћено PCT криве

датој температури, слика 6. Праћење апсорпције водоника у таквим условима да је могуће добити РСТ криве на различитим температурама омогућава одређивање промене енталпије и ентропије у реакцији хидрирања [2].

Као што је раније дискутовано, за реакцију формирања металних хидрида, при малим притисцима (концентрацијама водоника) растварање атома водоника у решетки метала води до формирања α -фазе. Са повећањем концентрације водоникових атома у металу β -хидридна фаза започиње раст. Због Гибсовог правила фаза¹², док у металу коегзистирају α - и β -фаза постоји само један степен слободе, па концентрација водоника у решетки расте на константном притиску и РСТ крива показује плато притисак у некој области концентрација, слика 6. Исто важи и у случају појаве других хидридних фаза, па је могуће запазити и више платоа на РСТ кривама, где је сваки окарактерисан својим равнотежним притиском. У случају да су енергије различитих интерстицијалних позиција водоника у металу сличне могуће је да дође до континуалног преласка α -фазе у β -фазу и у том случају изостаје плато на РСТ кривој [36].



Слика 6. а) притисак-састав изотерме за реакцију формирања металног хидрида; б) одговарајућа Вант Хофова права

Равнотежни притисак (притисак при којем се на РСТ криви појављује плато, слика б), p_{eq} , зависи од температуре. Дужина платоа одређује количину водоника која се може реверзибилно складиштити при малим променама притиска. У чисто хидридној фази концентрација водоника се споро мења са притиском.

¹² $F=C-P+2$

Промена Гибсове енергије у једноставном случају формирања хидрида (једначина (2.1), $y=1$, $x=2$) је:

$$\Delta G^f = \Delta G_0^f + RT \ln\left(\frac{a_{MH_2}}{a_M p_{H_2}}\right) \quad (2.4.)$$

где је:

ΔG_0^f - промена стандардне Гибсове слободне енергије у реакцији

a_{MH_2} - активност хидрида

a_M - активност метала

R - универзална гасна константа

$$\Delta G_0^f = \Delta H_0^f - T \Delta S_0^f \quad (2.5)$$

где је:

ΔH_0^f - промена стандардне енталпије у реакцији формирања хидрида

ΔS_0^f - промена стандардне ентропије у реакцији формирања хидрида

Активности чврстих фаза могу се апроксимирати јединицом, па се за реакцију формирања металног хидрида добија услов равнотеже ($\Delta G^f=0$), тј. Вант Хофова једначина:

$$\ln p_{eq} = \frac{\Delta H_0^f}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_0^f}{R} \quad (2.6)$$

где је:

p_{eq} - равнотежни притисак водоника,

која даје везу равнотежног притиска и температуре и зависи од промене стандардне енталпије и ентропије. Енталпија формирања хидрида добија се из нагиба Вант Хофове праве (логаритам p_{eq} у функцији $1/T$), слика 6б). За притисак једнак притиску референтног стања [18] добија се температура десорпције, T_{des} :

$$T_{des} = \frac{\Delta H_0^f}{\Delta S_0^f} \quad (2.7)$$

Пошто је промена ентропије у реакцији, као што је раније објашњено, слична за све метал хидридне системе, промена енталпије карактерише стабилност везе метал – водоник. Стога, иако би одређивање Гибсове слободне енергије сваког од учесника реакције (метала, гасовитог водоника, хидрида) био егзактан приступ рачунању промене Гибсове слободне енергије у реакцији, показало се да је и

упрошћен приступ, где се мери или израчунава енталпија хидрирања, довољан за велики број металних хидрида [37]. Развијено је више семи-емпиријских приступа за рачунање енталпије формирања хидрида металних легура, а два најпознатија су Миедемин модел и тзв. *d-band* модел, описани у прилогу 1. Емпиријски опсег тражених енталпија хидрирања за примену материјала за складиштење водоника, од -24 kJ/molH до -15 kJ/molH [8], изведен је на основу једначине (2.7); такође, по овој једначини, равнотежном притиску водоника од 1bar на температури 300K, одговара енталпија формирања -19.6 kJ/molH.

Енталпија реакције формирања метала од његових конститутивних атома је, у општем случају, облика [38]:

$$\begin{aligned}\Delta H_T^f &= (E + pV)_M - (E + pV)_{atom} \approx \\ &\approx (-|E_{atom}| + E_{el} + E_{ZPE} + E_{ph}) - \left(-|E_{atom}| + \frac{5}{2}kT\right) = \\ &= E_{el} + E_{ZPE} + E_{ph} - \frac{5}{2}kT = E_{el} + E_{ZPE} + \delta\Delta H_T^f\end{aligned}\quad (2.8)$$

где је:

E - енергија

E_{el} - електронска енергија

E_{ZPE} - нулта вибрациона енергија

E_{ph} - енергија фонона

$\delta\Delta H_T^f$ - промена енталпије при промени температуре од 0K до T

По аналогiji са једначином (2.8), промена енталпије у реакцији формирања хидрида на некој температури у односу на елементарне метале и водоник је:

$$\Delta H_T^f = \Delta E_{el}^f + \Delta E_{ZPE}^f + \delta\Delta H_T^f\quad (2.9)$$

где је:

$\delta\Delta H_T^f$ - промена енталпије при промени температуре од 0 до T (негативна)

ΔE_{ZPE}^f – разлика нулте вибрационе енергије реактаната и продуката (позитивна)

При том је ΔE_{el}^f члан који даје највећи допринос промени енталпије реакције (2.9), док се друга два, за ред величине мања доприноса, великим делом поништавају за температуре блиске амбијенталним [38]. Стога се показало разумним занемарити доприносе нултих вибрационих енергија и апроксимирати енталпију ове реакције променом енергије [37]:

$$\Delta H^f \approx \Delta E_0 = \sum_f E_0 - \sum_s E_0 \quad (2.10)$$

Укупне енергије, E_0 , реактаната (s) и производа (f) реакције хидрирања у основном стању на $T=0\text{K}$ могуће је добити директно из прорачуна електронске структуре, о чему ће бити више речи у поглављу 3.

Међутим, радна температура метал-хидридног система одређена је не само равнотежним притиском у термодинамичкој равнотежи већ и укупном кинетиком реакције – јер иако је реакција термодинамички фаворизована на датом притиску и температури, могу постојати енергијске баријере које је чине кинетички неповољном [2].

2.3.3 Кинетика формирања хидрида

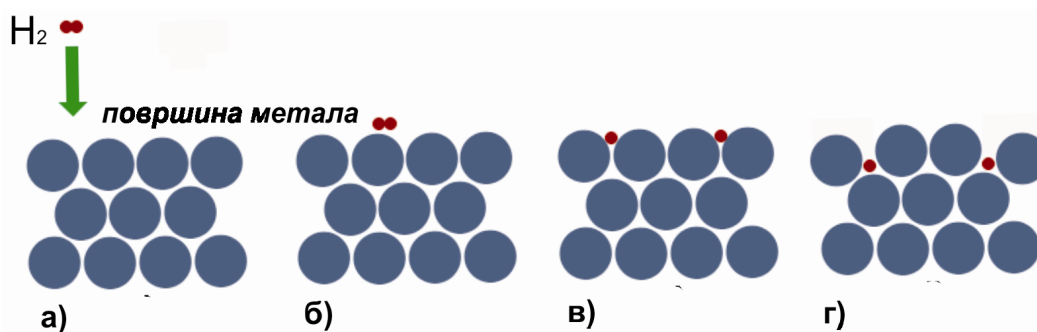
Реакција гасовитог водоника са металом тече у серији елементарних микроскопских корака, током којих се дешава прелаз атома водоника из гасовите у чврсту фазу и, коначно, формирање металног хидрида. Већина елементарних ступњева реакције има енергијску баријеру која може бити узрок лоше кинетике реакције хидрирања, слика 4. У општем случају, код процеса који се састоји од сукцесивних реакција, најспорија од њих одређује брзину читавог процеса.¹³ Међутим, пошто брзина сваког ступња реакције зависи од концентрације реактаната, како реакција апсорпције тече смењују се различити елементарни ступњеви који контролишу брзину. У почетку реакције брзина је обично одређена брзином дисоцијативне хемисорпције водоника на површини, а затим проласком атома водоника у потповршинске слојеве или нуклеацијом хидридне фазе. Како се систем ближи равнотежном стању и градијент концентрације водоника у систему постаје мали, па дифузија водоника кроз β -фазу постаје најспорији ступањ [18]. За реакцију десорпције водоника, спора дифузија водоника кроз површину и висока енергијска баријера за рекомбинацију водоника на истој су најчешћи ступњеви који ограничавају брзину [18].

A. почетни стадијум – реакције на површини метала

Почетак сваке реакције хидрирања подразумева транспорт масе водоника

¹³ назива се и ступњем који контролише реакцију

ка фазној граници метал/гас и физисорпцију молекула водоника на површини метала, слика 7. На енергијски повољним местима на површини метала долази до дисоцијације молекула водоника и хемисорпције атома водоника. Могућа је миграција читавог молекула по површини метала до таквих места, као и накнадна миграција атома водоника по површини или до улазних места за пролазак атома водоника кроз површину у унутрашњост метала. На крају ове секвенце атоми водоника су растворени у металу у близини границе метал/гас, тј. у потповршинском слоју [39]; ово је шематски приказано на слици 7.



Слика 7. Почетни стадијум реакције хидрирања а) приближавање молекула водоника површини метала б) физисорпција молекула водоника на површини метала в) дисоцијативна хемисорпција атома водоника на површини г) пролазак атома водоника у потповршински слој метала

Показало се да код интерметалних једињења, опште формуле A_xB_y ,¹⁴ долази до формирања металних кластера В метала на површини легура (нпр. кластери Ni на површини $LaNi_5$ [40] који служе као места за дисоцијацију водоника; ово објашњава бољу кинетику интерметалних једињења у односу на чисте метале. Различите врсте модификација површине метала (или металне легуре) могу утицати на побољшање брзине апсорпције водоника: депозиција неколико монослојева Pd, Pt или Ni на површини [41,42], механичко стварање дефеката или центара погодних за дисоцијацију агресивним млевењем праха метала при ниском притиску водоника, додавање каталитичког агенса (нпр. Pd) праху метала¹⁵, површински хемијски третман и имплантација јона на површини [18].

Већина метала и легура које формирају хидриде је реактивна и према другим гасовима, па је њихова површина често покривена пасивизирајућим

¹⁴ види поглавље 2.3.

¹⁵ тзв. *spillover* ефекат

слојем, који се састоји од мешавине металних оксида, хидроксида, угљенично-кисеоничних једињења и воде [39]. Површински пасивизирајући слој се понаша као дифузиона баријера за пролазак атома водоника у *bulk*¹⁶ и смањује густину дисоцијационих центара за водоник на површини [43]. Третман метала у вакууму на повишеној температури може довести до растварања пасивизирајућег слоја у *bulk*-у и појаве чисте металне површине, што убрзава почетне стадијуме реакције хидрирања. Такође, загревање метала у вакуму пре почетка реакције хидрирања доводи до дегазације и скраћује инкубациони период.¹⁷ Сви наведени поступци пред-третмана метала, у циљу ослобађања чисте металне површине за реакцију са водоником, називају се активацијом узорка.

Б. Почетна нуклеација β -фазе хидрида

Повећање запремине при апсорпцији водоника доводи до слабљења везе између метала и водоника на граници између α -фазе и чистог метала. Ово подстиче скоковит прелазак атома водоника од једног до другог интерстицијалног места у решетки и подстиче дифузију водоника кроз α -фазу [39]. Када концентрација водоника пређе границу сатурације долази до формирања β -хидридне фазе, слика 5. Иницијално формирање хидридне фазе одређено је комбинацијом транспортних и механичких особина хидрида: за разлику од чистих метала, највећи број интерметалних једињења која формирају хидриде су крта па се због мање густине хидрида (веће запремине) у односу на α -фазу при нуклеацији β -фазе развија се значајано напрезање услед којег долази до пуцања почетне легуре [44]. Из тог разлога, код интерметалних једињења, иницијална нуклеација β -хидридне фазе је на чистим металним површинама које се појављују на местима пуцања легуре, док код чистих метала нуклеација обично почиње на местима највеће концентрације водоника и најниже енергије активације за нуклеацију.

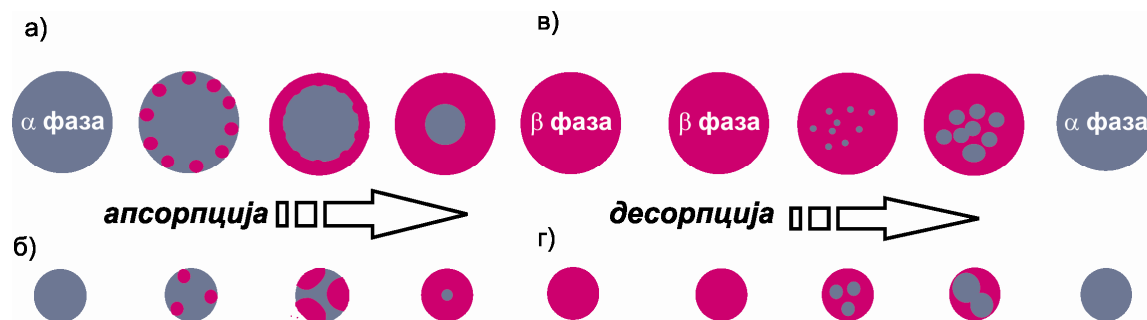
В. Главни ступањ реакције

Главни ступањ реакције подразумева трансформацију α -хидридне фазе у β -

¹⁶ унутрашњост чврстог тела, у овом случају метала, у којој су површински ефекти занемарљиви

¹⁷ инкубациони период је значајан параметар који показује време потребно да водоник пробије површински оксидни слој и продре у *bulk* метала

хидридну фазу у читавој запремини честица метала [39]. Енергијска баријера на граници β -фазе и околне α -фазе може значајно да утиче на смањење брзине реакције у овом ступњу. На слици 8 приказано је како величина честица метала може играти битну улогу у процесу формирања хидрида и његове разградње.



Слика 8. Апсорпција и десорпција водоника у зависности од величине честица; а), в) честице микродимензија; б) и г) честице нанодимензија

Прогресија хидридне фазе при формирању хидрида може се десити на један од два начина:

1) Под одређеним експерименталним условима, долази до преклапања хидридних фаза које настају на површини (на различитим местима нуклеације) и оне формирају затворени хидридни слој, што је приказано на слици 8а). Потом долази до прогресије читавог фронта фазе ка унутрашњости честице и док овај процес траје кинетика реакције хидрирања одређена је кретањем границе β -фазе¹⁹ [45]. Како је дифузија водоника кроз β -фазу обично знатно спорија него кроз α -фазу, процес који ограничава брзину је управо дифузија водоника кроз β -фазу [46]. Смањење величине честица (на величине реда нанометра) може значајно да утиче на побољшање кинетике у овом случају јер не долази до формирања затвореног слоја β -фазе, слика 8б) и г). За кинетичку анализу ово је најпогоднија морфологија. Међутим, познате су и неке компликованије, а могу се свести на:

2) случајеве у којима не долази до формирања затвореног хидридног слоја на површини честица, нпр. због тога што је хидрирање праћено сталним пуцањем легуре на границама α - и β -фазе и сталним излагањем нових површина метала водонику или, као на слици 8б), због малих величина честица.

За анализу и интерпретацију кинетичких података добијених у реакцији гас-чврсто стање (нпр. реакција хидрирања) на праховима оправдано је користити тзв.

¹⁹ тзв. *contracting envelope* или *shrinking core* функције

сферне једночестичне аналитичке моделе [47]. Развијени су модели за две врсте кинетике који одговарају прогресији затвореног хидридног слоја: једне са константном брзином померања међугранице (ступањ који контролише реакцију у овом случају може бити реакција на граници хидрид-метал, на граници α - и β -фаза, или транспортни процес кроз слој продукта) и други за успоравајућу, дифузионо контролисану, прогресију границе фаза [39]. Поред овога, користе се и модели засновани на реакцији дисоцијације водоника на површини метала [48] као и многи други механизми за реакције у чврстом стању. За реакције у чврстом стању често је компликовано добити информације о појединачним реакционим ступњевима и пажња је усмерена ка идентификацији прихватљивог реакционог модела. Ово се може урадити на основу идентификације реакционог механизма [49], разматрањем интегралне форме једначине брзине реакције; ово је детаљније објашњено у прилогу 2.

3. ТЕОРИЈА ФУНКЦИОНАЛА ГУСТИНЕ

Потпуно разумевање и опис материје се, са квантно-механичке тачке гледишта, своди на решавање таласне једначине:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.1)$$

где је:

\hat{H} - хамилтонијан система који се састоји од N електрона и M језгара;

Ψ - таласна функција

\vec{r}_i - вектор положаја i -те честице;

\vec{R}_k - вектор положаја k -тог језгра;

E - својствена вредност (енергија)

Нерелативистички хамилтонијан је, у општем случају, облика:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla_{\vec{R}_k}^2}{M_k} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (3.2)$$

где су:

Z_k, M_k - редом атомски број и маса k -тог језгра;

m - маса електрона

e - јединично наелектрисање, $1,6 \cdot 10^{19} \text{C}$;

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h - Планкова константа

Основа теорије електронске структуре чврстих тела подразумева решавање Шредингерове једначине за вишеелектронску таласну функцију. Борн-Опенхајмерова апроксимација [50] представља поједностављење ове једначине које омогућава да се занемари јонска динамика у многим случајевима где је од интереса само електронска структура, при чему долази до ефективног распрезања електронских степени слободе од степена слободе кристалне решетке. Увођењем Борн-Опенхајмерове апроксимације решава се таласна једначина електрона занемарући интеракцију језгара и њихову кинетичку енергију, па је Ψ_{el} функција положаја електрона и само параметарски функција положаја језгара. Укупна таласна функција система је тада производ нуклеарне, Φ , и електронске, Ψ_{el} , таласне функције:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = \\ = \Phi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Нека испитивани систем чини N електрона који се налазе у пољу M језгара и интерагују Кулоновим силама међусобно и са језгрима. Хамилтонијан који делује на електронску таласну функцију разматраног система је облика:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ej} \quad (3.4)$$

где је:

\hat{T} - оператор кинетичке енергије електрона

\hat{V}_{ee} - оператор потенцијалне енергије интеракције електрон-електрон

\hat{V}_{ej} - оператор потенцијалне енергије интеракције електрона и језгара

Са повећањем броја атома у систему који се испитује, а посебно за чврста тела која се састоје од огромног броја атома (реда величине Авогадровог броја, $N_A = 6,02214199(47) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), директно решавање одговарајуће Шредингерове једначине је неизводљиво. Промена приступа овом проблему довела је до формулисања теорије функционала густине (*DFT, Density functional theory*), која је данас једна од најуспешнијих модерних теорија за испитивање и разумевање особина материје и незаобилазна у испитивању чврстог стања. Теорија је иницијално формулисана кроз теореме Хоенберга и Кона [51] и Кона и Шама [52], а за рад на њеном развоју Кон је 1998. године добио Нобелову награду [53]. Основни постулати теорије као и начин њене практичне примене су укратко описани у овом поглављу дисертације, а детаљнија објашњења и извођења се могу наћи у некој од бројних књига из ове области, нпр. [54].

3.1 Основе теорије функционала густине

У свом раду из 1964. године [51], Хоенберг и Кон су се бавили разматрањем могућности егзактног описивања неког вишеелектронског система на основу његове електронске густине. Пошли су од хипотезе да електронска густина основног стања неког система интерагујућих електрона садржи све информације о датом систему тј. одређује га једнозначно. У том смислу се и електрони у молекулу или кристалу могу посматрати као интерагујући електрони у спољашњем потенцијалу, при чему је спољашњи потенцијал Кулонов потенцијал који потиче од датог распореда атомских језгара.

Основне теореме:

1. теорема Хоенберга и Кона [51]:

Густина, $\rho(\vec{r})$, основног стања система везаних, интерагујућих електрона у неком спољашњем потенцијалу, $v(\vec{r})$, одређује¹ овај потенцијал једнозначно, до на тривијалну адитивну константу.

Следи да, имплицитно, $\rho(\vec{r})$ одређује физичке величине које се добијају решавањем Шредингерове једначине (чак и у присуству додатне пертурбације, нпр. електромагнетног поља), тј. очекивана вредност било које опсервабле система у основном стању је јединствени функционал електронске густине основног стања [53]. Ако посматрамо чврсто тело са становишта електрона који се крећу у пољу језгара, можемо написати хамилтонијан (једначина 3.4) користећи атомске јединице², у облику:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (3.5)$$

где је:

$$v(\vec{r}) = \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \text{ - тзв. спољашњи потенцијал за дати систем електрона}$$

На основу једначине (3.5) укупна енергија основног стања произвољног

¹ енг. determines-одређује, у смислу да носи све информације о потенцијалу а не у смислу да је узрок истог

² за фундаменталне константе, у даљем тексту се користе атомске јединице:

$$\hbar = m = e = 4\pi\epsilon_0 = 1;$$

вишеелектронског система, $E_{V_{ext}}$, може се представити као јединствени функционал електронске густине, ρ , основног стања тог система:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi_{el} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{el} \rangle + \langle \Psi_{el} | \hat{V}_{ext} | \Psi_{el} \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.6)$$

При томе, електронска густина добија се интеграцијом квадрата таласне функције по свим координатама осим по просторним координатама једног електрона; у општем случају:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int ds_1 d\vec{r}_2 ds_2 \dots d\vec{r}_N ds_N |\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (3.7)$$

где је:

- \vec{r}_i - вектор положаја i -тог електрона
- s_i - спин i -тог електрона
- N - број електрона

Крајњи облик једначине (3.6) написан је у облику збира два функционала густине: енергије интеракције електронског облака са спољашњим потенцијалом, $V_{ext}[\rho]$:

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.8)$$

и универзалног функционала вишеелектронског система, $F_{HK}[\rho]$, који одговара збиру кинетичке енергије електрона и потенцијалне енергије интеракције електрон-електрон. $F_{HK}[\rho]$ је непознатог облика и независан од спољашњег потенцијала.

2. теорема Хоенберга и Кона [51]:

Егзактна густина основног стања минимизује функционал укупне енергије.

Применом варијационог принципа на једначину (3.6) добија се:

$$E_v = \min_{\rho} \left\{ F_{HK} + \int \rho v d\vec{r} \right\} \text{ за свако } v \quad (3.9)$$

Видимо да је егзактна енергија основног стања датог система глобални минимум функционала укупне енергије, а електронска густина основног стања система је она густина која минимизује овај функционал за дато v . Проширење на спин-поларисане случајеве је једноставно - енергија и друге особине основног стања постају функционали спинске густине, која је у генералном случају дата као четворокомпонентни спинор.

Практичну примену теорије функционала густине омогућиле су Кон-Шамове једначине [52], које омогућавају апроксимацију непознатог универзалног функционала енергије електронског облака. Идеју за овакву апроксимацију Кон је добио из формулације Хартријевих једначина [53]. Наиме, Томас-Фермијева теорија [55,56] је први покушај дефинисања електронске енергије у функцији електронске густине. Убрзо после њеног објављивања, Хартри је предложио сет самоусаглашених једноелектронских једначина као апроксимативни опис електронске структуре вишеелектронских система [57] – посматрао је кретање електрона у ефективном једночестичном потенцијалу:

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = -\frac{Z}{r} + v_C(\vec{r}) \quad (3.10)$$

где је:

v_H - Хартријев потенцијал

v_C - Кулонов потенцијал

и добио једноелектронске таласне функције као решења таласне једначине:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

где је:

ψ_i - таласна функција i -тог електрона

ε_i - својствена енергија i -тог електрона

По свом облику једначина (3.11) је аналогна Шредингеровој једначини за кретање неинтерагујућих електрона у ефективном спољашњем потенцијалу.

Кон-Шамове (КШ) једначине базирају се на идеји да за сваки систем интерагујућих електрона у спољашњем потенцијалу постоји једночестични локални потенцијал, v_{eff} , такав да електронска густина фиктивног система неинтерагујућих електрона у овом потенцијалу одговара електронској густини основног стања реалног интерагујућег система, $\rho(\vec{r})$. Фиктивни систем N неинтерагујућих електрона описан је, аналогно једначини (3.11), са N једноелектронских таласних функција (орбитала), $\phi_i(\vec{r})$. Кинетичка енергија овог система добија се директно из познатих орбитала:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.12)$$

Ознака s у једначини (3.12) наглашава да се не ради о правој кинетичкој енергији

система већ о кинетичкој енергији система неинтерагујућих електрона. Праву електронску густину основног стања система интерагујућих електрона могуће је репродуковати сумирањем по окупираним орбиталама овог фиктивног система:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

За систем интерагујућих електрона, функционал енергије (3.6) може се написати у облику:

$$E_v[\rho] \equiv T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.14)$$

где смо увели изменско-корелациони енергијски функционал, $E_{xc}[\rho]$, као:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + \left(V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right) \quad (3.15)$$

Стога, ако напишемо функционал (3.14) експлицитно у функцији густине добијене из неинтерагујућих орбитала и применимо варијациону теорему, (3.9), видимо да орбитале које минимизују енергију задовољавају следећи сет једначина, које се називају Кон-Шамове једначине:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

У датим једначинама уведен је локални потенцијал $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ који је функционални извод изменско-корелационе енергије по густини. Овај сет нелинеарних једначина редукује проблем система интерагујућих електрона у неком спољашњем потенцијалу на еквивалентан проблем неинтерагујућих електрона у ефективном локалном потенцијалу:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v + v_c(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.17)$$

За егзактан изменско-корелациони функционал и стога и егзактан локални потенцијал, N једночестичних таласних функција најниже енергије добијених као самоусаглашено решење Кон-Шамових једначина:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.18)$$

дају егзактну густину основног електронског стања, (3.13), и егзактну енергију истог (3.14). Иако у принципу, ϕ_i и ε_i немају физичко значење, они обезбеђују практичан начин да се одреде укупна енергија и густина основног стања интерагујућег система.

Егзактан облик функционала $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ није познат, али је до данас конструисано више апроксимативних функционала који су универзални у смислу да не зависе од система који се истражује. Практична применљивост DFT-а у потпуности зависи од могућности проналажења апроксимативног изменско-корелационог функционала који је у исто време довољно једноставан и довољно тачан. Традиционална класификација ових функционала је на основу количине информација које захтевају; разликујемо: функционале који користе само локалну електронску густину (LDA, *Local Density Approximation*), или додатно и локални градијент густине (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) или локални лапласијан густине (тзв. мета GGA апроксимације).

Историјски посматрано, најранија апроксимација је апроксимација локалне густине. По овој апроксимацији, генерално нехомоген електронски систем се сматра локално хомогеним, а изменско-корелациона енергија апроксимирана је локалном функцијом густине, обично оном која репродукује познату енергију униформног електронског гаса. За спин-неполарисане случајеве овај функционал је облика:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}; \quad (3.19)$$

где је:

$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ - изменско-корелациона енергија по електрону

Одговарајућа апроксимација која узима у обзир и спин електрона је тзв. апроксимација локалне спинске густине.³ Основни проблем локалних апроксимација је што углавном прецењују енергије везе.

Одступања од униформне расподеле наелектрисања се могу изразити преко градијената и виших просторних извода укупне густине наелектрисања. Апроксимација генерализованог градијента користи градијент густине наелектрисања за корекцију. Изменско-корелациони функционал се, по овој апроксимацији, може представити у облику:

³ Local Spin Density Approximation, LSDA

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d\vec{r}; \quad (3.20)$$

где је:

F_{XC} - бездимензиони функционал

Постоји велики број различитих GGA функционала, пошто физички захтеви за конструкцију F_{XC} не намећу јединствено решење. У поређењу са LDA (LSDA), GGA поправља укупне енергије [58] и структурне енергијске разлике [59,60].

3.2 Компјутационе методе

...welcome to the machine...

Практична примена DFT-а уско је везана са коришћењем компјутерских ресурса, па се ове методе сврставају у посебну грану модерне науке као компјутационе (енг. *computational*) методе. У недостатку адекватног превода у даљем тексту се резултати добијени овом методом често називају теоријским, у смислу да су добијени применом прорачуна заснованих на теорији а не експерименталним испитивањем. У овом поглављу описани су основи метода заснованих на DFT-у и посебно метода FP (L)APW+lo (*Full potential linearized Augmented Plane Waves +local orbitals*) коришћена у изради ове тезе.

3.2.1 Решавање Кон-Шамових једначина

Као што је већ речено, Кон-Шамове (КШ) једначине се морају решити итеративно до постизања самоусаглашености, због међузависности орбитала и потенцијала. Наиме, по Кон-Шамовој шеми, електронска густина се добија попуњавањем КШ орбитала, једначина (3.13). Из овако добијене електронске густине рачунају се потенцијали v_{xc} и v_c за следећу итерацију и, уз коришћење неке од апроксимација изменско-корелационог функционала, решава се једначина (3.18). Добијене, нове, орбитале конструишу нову густину и поступак се понавља.

Методе за одређивање електронске структуре базиране на DFT-у се класификују према репрезентацијама које се користе за електронску густину, потенцијал и најважније, КШ орбитале.

Иако је могуће избећи експлицитно коришћење базисног сета у конструкцији КШ орбитала, нпр. нумеричким решавањем диференцијалних једначина на изабраној мрежи тачака, скоро сви приступи који су предложени за чврста тела подразумевају развој КШ орбитала у неком базису [61]:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_v c_{iv} \phi_v(\vec{r}) \quad (3.21)$$

где су:

$\phi_v(\vec{r})$ - базисне функције

c_{iv} - коефицијенти развоја

Пошто су, за дати избор базиса, ови коефицијенти једине варијабле (а електронска густина се добија директно из КШ орбитала), а укупна енергија у DFT-у се добија варијационим методом, решавање самоусаглашених КШ једначина се своди на одређивање коефицијената c_{iv} (за окупиране орбитале) који минимизују укупну енергију. Као базисне функције се, у практичној имплементацији DFT-а, користе орбитале Слејтеровог или Гаусовог типа,⁴ равни таласи⁵ са или без проширења, или тзв. *muffin-tin* орбитале (MTOs). У првим случајевима су базисне функције дате у целости у аналитичкој форми, а у каснијим се радијалне таласне функције добијају нумеричком интеграцијом радијалне Шредингерове једначине.

Проблем у решавању Шредингерове једначине за чврста тела долази и од чињенице да валентни електрони осећају јак потенцијал близу језгара а истовремено могу да се крећу кроз слаб потенцијал међу језгрима. Ефикасан начин раздвајања ова два аспекта је Слејтерова МТ⁶ апроксимација [62]. У њој, као и у апроксимацији атомске сфере⁷ претпоставља се сферно симетрични облик потенцијала (и густине наелектрисања) око сваког атомског језгра у кристалу. Оваква апроксимација је добра у високо координисаним и густо пакованим системима али је лоша у осталим случајевима. Другачији приступ истом проблему, при чему се као таласне функције користе ортогонални равни таласи, јесте коришћење псеудопотенцијала. Јак потенцијал у близини језгра замењен је псеудопотенцијалом, а таласне функције основног стања добијене на овај начин опонашају функције валентних стања ван региона језгра. Тзв. унутрашњи део ових таласних функција се мења знатно једноставнијом псеудо-функцијом, која се може развити у равне таласе са добром конвергенцијом и за мале вредности максималног таласног вектора [63,64]. За шеме које не праве никакве апроксимације у форми потенцијала каже се да користе комплетан потенцијал⁸ [65].

Уобичајено је да се у DFT прорачунима одваја одређивање c_{iv} , једначина (3.21), од одређивања самоусаглашене густине наелектрисања. Нека су орбитале представљене у изабраном базису; тада се једначина (3.18) може написати у

⁴ STOs, GTOs,

⁵ енг. plane waves, PW

⁶ енг. muffin-tin

⁷ ASA, енг. Atomic Sphere Approximation

⁸ енг. full-potential

облику:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r})\right] \sum_{v=1}^L c_{iv} \varphi_v(\vec{r}) = \epsilon_i \sum_{v=1}^L c_{iv} \varphi_v(\vec{r}) \quad (3.22)$$

и ако помножимо једначину (3.22) са лева арбитарном таласном функцијом φ_μ и интегралимо, добијамо:

$$\sum_{v=1}^L c_{iv} \int \varphi_\mu(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r})\right] \varphi_v(\vec{r}) d\vec{r} = \epsilon_i \sum_{v=1}^L c_{iv} \int \varphi_\mu(\vec{r}) \varphi_v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.23)$$

за $1 \leq i \leq L$. Интеграл са леве стране једначине (3.23) дефинише КШ матрицу, \mathcal{H} , а са десне матрицу преклапања, \mathcal{S} . Ако напишемо енергије орбитала у форми дијагоналне матрице, ϵ_i , једначина (3.23) је облика:

$$(\mathcal{H} - \epsilon_i \mathcal{S})c_i = 0 \quad (3.24)$$

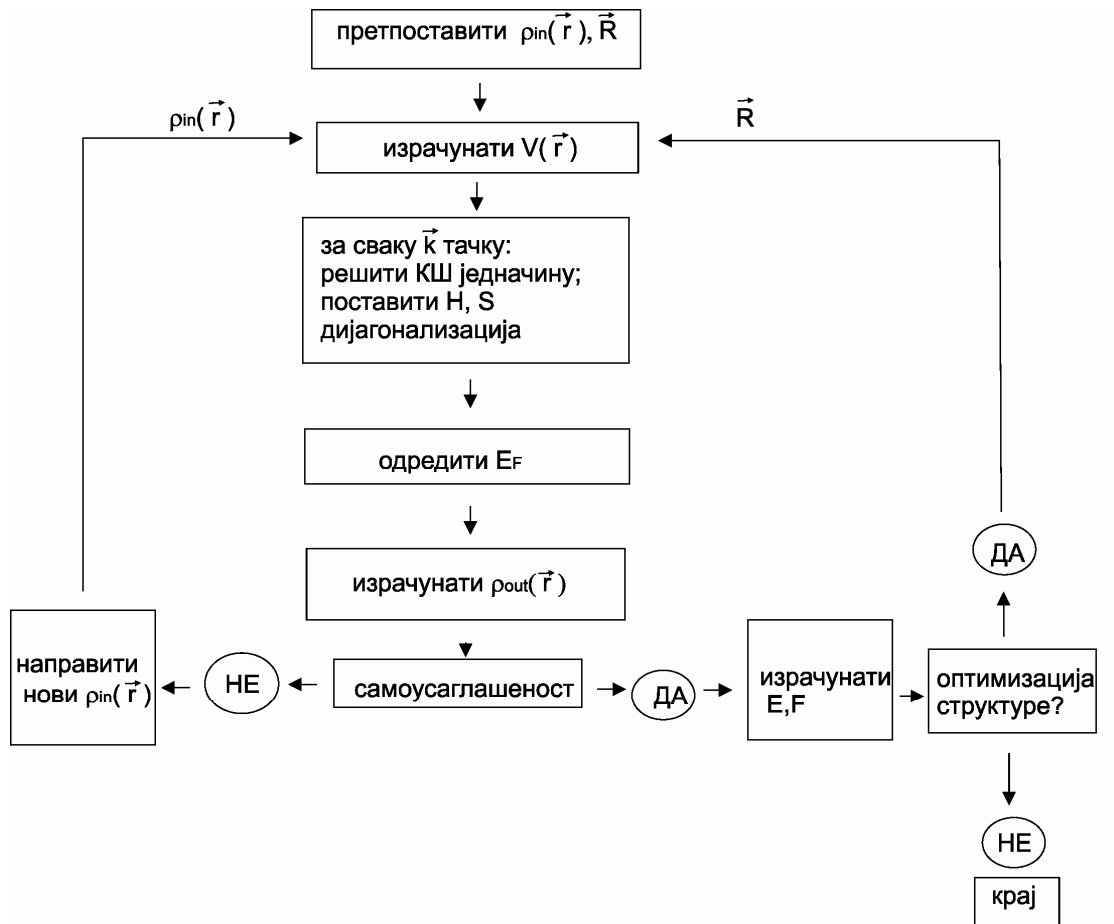
Својствени вектори и електронска густина се посматрају као независне варијабле које је потребно оптимизовати: за дату густину наелектрисања, (3.13), у свакој итерацији се решавају једночестичне КШ једначине: (3.24) се дијагонализује, уз услов да су орбитале ортонормиране и добијају се својствени вектори (c_{iv}). Дакле, хијерархијски посматрано, својствени вектори се померају ка тачном решењу за тренутну електронску густину, док се помак електронске густине ка коначној контролише мешањем улазне и излазне вредности у свакој итерацији. Комплексна, нелинеарна зависност хамилтонијана од електронске густине је одговорна за мање ефективну конвергенцију исте.

Једначина (3.24) решава се у свакој \vec{k} -тачки иредуцибилног дела Брилуенове зоне.⁹ Ово се може ефикасно урадити коришћењем стандардних рутина линеарне алгебре, као што је EISPACK [61]. Квадратне матрице \mathcal{H} и \mathcal{S} су ранга једнаког броју базисних функција, n_b , а c_i су вектори који садрже n_b коефицијената c_{iv} за сваку КШ орбиталу i [66]. На слици 9 шематски је приказан описани поступак.

Хоенберг-Конова теорема је показала да је права густина наелектрисања она која минимизује енергију основног стања. Међутим, када се направи апроксимација за изменско-корелациону енергију, више не важи прави варијациони принцип и нема гаранције да ће енергија добијена минимизовањем

⁹ због периодичности кристалне решетке, види прилог 3

приближног енергијског функционала бити већа од праве енергије основног стања, па се ни релативни квалитет различитих апроксимација не може одредити на основу критеријума ниже енергије. Такође, права електронска густина основног стања није у општем случају густина која минимизује укупну енергију одређену коришћењем приближних функционала.



Слика 9. Шема самоусаглашеног DFT прорачуна; слика преузета из [66]

3.2.2 Решавање Кон-Шамових једначина идеалног кристала

Транслациона инваријантност идеалног кристала омогућава значајна поједностављења прорачуна електронске структуре. Кон-Шамове орбитале у случају идеалног кристала су Блохове функције (прилог 3) облика:

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (3.25)$$

где је:

n - band индекс (пребројава једноелектронске таласне функције кристала)

Таласне функције електрона у идеалном кристалу¹⁰ природно је развити у базисном сету равних таласа и тада се периодична функција (3.25) може написати као сума по свим равним таласима који имају исту периодичност као и она. Такви равни таласи су они који одговарају векторима реципрочне решетке. Стога је развој КШ орбитала у оваквом базисном сету:

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_j c_j^n(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{K}_j) \cdot \vec{r}} \quad (3.26)$$

где је:

Ω_{cell} – запремина примитивне ћелије кристала

\vec{K}_j - вектор реципрочне решетке

Овакав базисни сет је \vec{k} -зависан, тј. својствена стања која одговарају различитим таласним векторима \vec{k} , $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$, представљена су различитим базисним сетом. Овако дефинисан базисни сет равних таласа ограничава се постављањем горње границе за интензитет вектора реципрочне решетке \vec{K}_{max} и разматрају се само $\vec{K}_j \leq \vec{K}_{max}$, тј. само реципрочни вектори унутар сфере радијуса \vec{K}_{max} . Коришћењем овако дефинисаног базисног сета једначина (3.25) добија облик:

$$\sum_{j'} H_{j,j'}(\vec{k}) c_{j'}^n(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k}) c_j^n(\vec{k}) \quad (3.27)$$

Матрица хамилтонијана је блок дијагонална у изабраном базису, а један блок одговара једној \vec{k} тачки реципрочног простора; решења за различите тачке су међусобно независна. На овај начин је проблем бесконачне величине трансформисан у бесконачан број проблема коначне величине. Важи:

$$H_{j,j'}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{K}_j| \delta_{j,j'} + V_{eff}(\vec{K}_j - \vec{K}_{j'}) \quad (3.28)$$

и

¹⁰ реални кристал је макроскопски објекат састављен од коначног, али екстремно великог, броја атома. Број атома на површини кристала је знатно мањи од укупног броја атома у кристалу, па се за довољно велике кристале пертурбације узроковане границом кристала и неке друге фазе осећају само у пар слојева блиских површини. Стога површина не утиче на особине макроскопског кристала већ он показује особине карактеристичне за *bulk*. Стога, осим уколико је потребно посебно обратити пажњу на површинске процесе или особине, оправдано је користити кристалографски модел бесконачног кристала инваријантног на translацију (идеални кристал).

$$V_{eff}(\vec{K}_j - \vec{K}_{j'}) = \int_{\Omega} V_{eff}(\vec{r}) e^{i(\vec{K}_j - \vec{K}_{j'}) \cdot \vec{r}} \quad (3.29)$$

где је:

Ω -запремина јединичне ћелије кристалне решетке

Дијагонализација хамилтонијана даје дискретан сет својствених вредности и одговарајуће својствене векторе обележене са n у свакој \vec{k} тачки. За велике Ω , \vec{k} тачке густо узоркују Брилуену зону и својствене вредности $\varepsilon_n(\vec{k})$ постају континуалне функције (енг. *band*). Такође, сва јединствена решења одговарају \vec{k} -векторима из прве Брилуенове зоне. Дакле, као последица Блохове теореме, КШ орбитале са различитим Блоховим моментима спрегнуте су само индиректно, кроз зависност потенцијала од густине наелектрисања. Из овог разлога, у DFT прорачунима, једноелектронске КШ једначине се могу решити одвојено, на мрежи изабраних тачака у симетризованом иредуцибилном делу Брилуенове зоне, а резултујуће орбитале се користе за конструкцију електронске густине:

$$\begin{aligned} \hat{H} \phi_n(\vec{r}, \vec{k}) &= \varepsilon_n(\vec{k}) \phi_n(\vec{r}, \vec{k}) \\ \rho &= \sum_n^{ok} |\phi_n(\vec{r}, \vec{k})|^2 \end{aligned} \quad (3.30)$$

Репрезентативно узорковање омогућава да се у обзир узме релативно мали број \vec{k} тачака. Излазна густина наелектрисања меша се са улазном да би се добила улазна густина за следећу итерацију, слика 9. У циљу ефикасније конвергенције развијено је више модификација шема мешања, а најједноставија је облика:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (3.31)$$

где је:

i - број итерације

α - параметар мешања

Када је разлика излазне и улазне густине у некој итерацији мања од неког, унапред задатог, критеријума конвергенције сматра се да је пронађено самоусаглашено решење.

3.2.3 FP-(L)APW+lo¹¹ метода и карактеристике коришћеног програмског пакета

За прорачун електронске структуре коришћен је програмски пакет WIEN2k [67] заснован на методи линеаризованих проширених равних таласа (*Linearized Augmented Plane Waves*, LAPW) са комплетним потенцијалом [68]. Простор јединичне ћелије подељен је на (не преклапајуће) атомске сфере центриране око атомских места (S) и интерстицијални простор (IS), слика П4¹². Електронска стања кристала су подељена на валентна и тзв. *core*¹³ стања, а параметар који раздваја валентна стања од осталих електронских стања је енергија, E_{cv} (обично око $-6Ry$).

LAPW базисне функције су облика:

$$\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}_n + \vec{k}) \cdot \vec{r}} & r \in IS \\ \sum_{lm} [A_{lm, \vec{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm, \vec{k}_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) & r \in S, \end{cases} \quad (3.32)$$

где је:

Ω - запремина јединичне ћелије кристала

$u_l(r, E_l)$ - регуларно решење радијалне Шредингерове једначине за сферно усредњен кристални потенцијал на енергији E_l

$\dot{u}_l(r, E_l)$ - извод u_l по енергији на истој E_l .

$\vec{k}_n = \vec{K}_n + \vec{k}$ при чему је \vec{k} вектор у реципрочном простору унутар прве Брилуенове зоне

\vec{K} - вектор реципрочне решетке,

$Y_{lm}(\hat{r})$ - сферни хармоник

Коефицијенти $A_{lm}(\vec{k} + \vec{K}_n)$, $B_{lm}(\vec{k} + \vec{K}_n)$ одређени су из услова да се одговарајуће базисне функције¹⁴ поклапају у вредности и изводу на граници сфера. При томе, u_l и \dot{u}_l се добијају нумеричком интеграцијом радијалне Шредингерове једначине на мрежи тачака унутар сфере. Валентна стања се третирају, по потреби, методом проширених равних таласа са локалним орбиталама. Обично се унутар атомских сфера и за хемијски битне орбитале користи овај, алтернативни, базисни сет (APW+lo), док се LAPW базисни сет користи за остале [69,70]; више детаља о APW и LAPW базисним сетовима дато је у прилогу 4. Ово је ефикаснија шема

¹¹ Full Potential Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals

¹² прилог 4

¹³ енгл. core - језгарна

¹⁴ равни таласи у интерстицијалном простору и базисне функције унутар сфера

[71] која подразумева коришћење стандардног APW базиса¹⁵ са $u_l(r, E_l)$ на фиксној енергији E_l да би се одржао линеаран својствени проблем, а флексибилност радијалних базисних функција обезбеђује се додатком локалних орбитала облика:

$$\phi_{lm}^{lo,\alpha}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r \in IS \\ [A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha})] Y_{lm}(\hat{r}) & r \in S \end{cases} \quad (3.33)$$

Локалне орбитале су сличне форме као LAPW базисни сет, с тим што A_{lm} и B_{lm} не зависе од \vec{k}_n и одређују се из захтева да су локалне орбитале нормализоване и једнаке нули на граници сфера.

Таласне функције електрона у кристалу (функције Блоховог типа) се развијају у овом комбинованом базисном сету:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_n c_n \phi_{\vec{k}_n} \quad (3.34)$$

и дају генерални својствени проблем (3.27). Величина матрице је углавном дефинисана бројем равних таласа и благо се повећава додатком локалних орбитала. Конвергенција базисног сета се контролише параметром $R_{MT} K_{max} = 6 - 9$, где је R_{MT} радијус најмање атомске сфере у јединичној ћелији а K_{max} интензитет највећег \vec{K}_n вектора у једначини (3.34). Коефицијенти c_n се одређују Рејли-Рицовим варијационим принципом; процедура се понавља у свим изабраним тачкама \vec{k} простора, слика 9.

Метода FP-(L)APW+lo комбинује овако дефинисан базисни сет са третманом потенцијала и густине наелектрисања без апроксимација у њиховом облику. Коришћење симетрија кроз симетријски прилагођене развоје густине наелектрисања и потенцијала [61] скраћује време прорачуна – користи се група симетрије тачке за симетрију густине наелектрисања унутар сфере и симетрија одговарајуће просторне групе за интерстицијалну густину. Потенцијал (аналогно важи за густину наелектрисања) је развијен унутар сваке атомске сфере у хармонике решетке¹⁶, а у интерстицијалном региону у Фуријеов ред:

¹⁵ прилог 4

¹⁶ симетризована линеарна комбинација сферних хармоника

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in IS \\ \sum_{L,M} V_{LM}(r) Y_{LM}(\vec{r}) & \vec{r} \in S, \end{cases} \quad (3.35)$$

Потенцијал који се користи у КШ једначинама састоји се од изменско-корелационог члана и тзв. укупног Кулоновог члана, V_C ($V_C = v + v_C(\vec{r})$, једначина (3.17)). Кулонов члан је одређен наелектрисањем (електронским и нуклеарним) кроз Поасонову једначину:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (3.36)$$

која се решава у реципрчном простору:

$$V_C(\vec{K}) = \frac{4\pi\rho(\vec{K})}{|\vec{K}|} \quad (3.37)$$

Матрица хамилтонијана и матрица преклапања (3.24) такђе се састоје од доприноса унутар сфера и у интерстицијалном подручју и рачунају се посебно. Ово је тзв. метод свих електрона¹⁷, у смислу да одређује сва електронска стања (не само валентна) самоусаглашеним прорачуном. Валентна стања се развијају у (L)APW+lo функције коришћењем кристалног потенцијала и рачунају у комплетном потенцијалу. Релативистичке ефекте је потребно узети у обзир у областима где је кинетичка енергија велика, па се занемарује у интерстицијалном региону а врше се модификације само на радијалним функцијама унутар сфере и на деловима хамилтонијана који оперишу над њима. Валентна стања се третирају у скаларној релативистичкој апроксимацији, осим у случају тешких атома када се врши спин-орбитна корекција, док се остала (тзв. *core*) стања третирају потпуно релативистички, коришћењем нумеричке базе у атомској апроксимацији.¹⁸ За средње тешке атоме (до атомског броја 54) користе се тзв. скаларне релативистичке шеме, а спин-орбитно спрезање се укључује кроз варијациони поступак. За врло тешке елементе се примењују другачији методи, нпр. решава се Диракова једначина [68].

Фермијева енергија и густина електронских стања рачунају се

¹⁷ енг. *all-electron*

¹⁸ добијају се коришћењем атомског кода где се потенцијал мења сферним делом потенцијала унутар сфере

коришћењем модификованог тетраедарског метода [72]. Излазне и улазне густине у свакој итерацији мешају се Бројден методом [73]. Силе на атомима се израчунавају по методу Јуа и сарадника [74]. Укупна енергија израчунава се по методу Вејнерта и сарадника [75]. Основни параметри који се добијају прорачуном: електронска густина, зонска структура, густина електронских стања и трансфер наелектрисања, по Бадеровој теорији атома у молекулу, укратко су објашњени у прилогу 5.

4. ДЕФИНИСАЊЕ ЦИЉА РАДА НА ОСНОВУ АКТУЕЛНИХ ПРОБЛЕМА У ОБЛАСТИ МЕТАЛНИХ ХИДРИДА

Преглед легура метала које су од интереса за складиштење водоника доступан је у више ревијалних радова, нпр. Сакинтуне и сарадника [7] и Бујудине и сарадника [76]. Легуре прелазних метала 4. групе (Ti, Zr, Hf) са Fe и Ni које су раније испитиване као материјали за складиштење водоника обухватају нека АВ₂ интерметална једињења (В може бити гвожђе), А₂В интерметална једињења (В може бити никл) и велику класу АВ интерметалних једињења и аналогних легура (В могу бити и гвожђе и никл) [36]. У испитивању складиштења водоника у легурама метала битну улогу имају компјутационе методе, посебно прорачуни засновани на теорији функционала густине; потенцијал DFT-а представљен је у ревијалном раду Матара [77] и Хектора и Хербста [38] као и у бројним појединачним радовима присутним у литератури. Показало се да прорачуни омогућавају идентификацију могућих реакција од интереса за складиштење водоника [37], предвиђање кристалних структура хидрида и разумевање улоге конститутивних метала и електронске структуре легура на особине хидрида које су од интереса за складиштење водоника [78,79]. Свитендик је, из разматрања стабилних хидрида, извео емпиријски закључак да је минимално растојање између два атома водоника у хидриду 2.1 Å [80], а Весталке је постулирао, са чисто геометријског становишта, да радијус интерстицијалне позиције коју водоник може да заузме у хидриду мора бити $\geq 0.4 \text{ \AA}$ [81]. Поред тога, у многим радовима се користе резултати добијени прорачуном електронске структуре (слично важи и за семиемпиријске моделе, прилог 1) у покушају да се уоче зависности које ће омогућити предвиђање особина нових материјала. Тако су Смитсон и сарадници [78] разматрали апсорпцију водоника у прелазним металима и пронашли да је код њих енталпија формирања хидрида доминантно зависна од кохезионе енергије самог метала. Они су разложили енергијске промене до којих долази у процесу формирања металног хидрида на допринос промене кристалне структуре, допринос повећања запремине кристалне решетке и допринос хемијске интеракције водоника са металом. Показали су да је код испитиваних прелазних

4. Дефинисање циља рада на основу актуелних проблема у области металних хидрида

први допринос занемарљив, али да је зато други допринос одлучујући за разумевање стабилности хидрида. Са друге стране, лакоћа промене запремине кристалне решетке је директно повезана са кохезионом енергијом самих метала па је и ова величина доста испитивана код металних хидрида [82].

У оквиру ове тезе испитиваће се хидриди легура метала 4. групе (Ti, Zr, Hf) са Ni и Fe, типа АВ, и то прорачуном електронске структуре у *bulk*-у методом FP-(L)APW+lo, а применом експерименталних метода испитиваће се системи $TiFe_{1-x}Ni_x$ ($x = 0.2 - 0.8$) и HfNi. Испитиваће се термодинамика процеса формирања и разградње хидрида и основне карактеристике електронске структуре легура и њихових хидрида. Кинетички параметри нису предмет теоријског већ само експерименталног истраживања у оквиру ове тезе; могућности метода теорије функционала густине за њихово испитивање ће бити предмет даљег истраживања с обзиром на подједнак значај кинетичких и термодинамичких фактора за потпуно разумевање и утицај на процес формирања хидрида. С обзиром на бројне експерименталне резултате везане за поменуте хидриде присутне у литератури и експерименталне резултате који се очекују у овој тези, изабрани систем је добра основа за успостављање корелација између експерименталних резултата и резултата који се добијају коришћењем DFT-а (термодинамичке величине, основне карактеристике електронске структуре...).

Испитивање $ZrNiH_3$ започело је још 1958. године и представља почетак интересовања за реверзибилну апсорпцију водоника у легурама прелазних метала уопште [20]. Структура хидрида $ZrNiH_3$ на основу дифракције x-зрачења [83] и неутронске дифракције [84] показала је да је метална подрешетка $ZrNiH_3$ CrB-тип орторомбичне кристалне решетке (просторна група *Cmcm*). У јединичној ћелији, која садржи 4 јединице формуле, водоникови атоми заузимају пирамидалне $Zr_3Ni_2(4c)$ и тетраедалне $Zr_3Ni(8f)$ интерстицијалне позиције, а попуњеност позиција је у складу са резултатима неутронске вибрационе спектроскопије за изоструктурни хидрид ZrCo [85]. Код ZrNi, који такође кристалише у CrB-типу орторомбичне структуре [86,87], формирање трихидрида утиче само на пораст запремине за око 20%. Анализа структуре, фазних дијаграма и окупираности интерстицијалних позиција у ZrNi-H систему објављена је у великом броју радова [79-92]. Поред трихидрида идентификована је и монохидридна фаза, ZrNiH, а

4. Дефинисање циља рада на основу актуелних проблема у области металних хидрида

њена структура и одговарајућа интерстицијална позиција водоника су биле предмет вишеструких испитивања. За разлику од раније предложене структуре, аналогне *Cmcm* или благо дисторзованог *Cmcm* орторомбичној решетки [81], у скорије време је предложена триклинична *P-1* структура монохидрида $ZrNi$ [93]. У овој структури водоник заузима две различите интерстицијалне позиције, Zr_4Ni_2 октаедарске позиције и Zr_4 тетраедарске позиције, наизменично уређене дуж \vec{a} правца у решетки [93]. Термодинамичка испитивања овог система су такође бројна. Поред врло опширног рада Луа и сарадника [94] базираног на калориметријским и РСТ мерењима у литератури је могуће наћи више експерименталних радова у којима је испитивана термодинамика формирања хидрида у $ZrNi-H_2$ систему [89,95-99]. Зависност релативне енталпије трансформације од температуре одређивана је и флуks калориметријом [100] и анализирана у раду Данцера и сарадника [101]. Анализу микроструктуре раста различитих хидридних фаза и електронску структуру за различите позиције водоника у монохидриду $ZrNiH$ (Zr_4 и Zr_3Ni_2) урадили су Мишел и сарадници [102]. Кинетика формирања хидрида $ZrNi$ је такође била предмет истраживања бројних аутора [48, 103-105]. Електронска структура $ZrNi$, $ZrNiH$, $ZrNiH_3$ испитивана је коришћењем различитих метода базираних на теорији функционала густине – $LMTO^1$ методом [79], PAW^2 методом [106] и $FP-LAPW$ методом [107]. У свим наведеним прорачунима коришћена је апроксимација структуре $ZrNiH$ у којој је занемарена тетраедарска дисторзија и претпостављена орторомбична *Cmcm* симетрија.

На основу прорачуна електронске структуре урађених у склопу ове тезе очекује се да ће бити могућа анализа стабилности различитих кристалних фаза монохидрида и поређење са становишта електронске структуре. Такође, биће могуће поређење стабилности различитих хидридних фаза добијених прорачунима са одговарајућим експерименталним величинама из литературе.

$HfNi$ је бинарно интерметално једињење кристалне структуре аналогне $ZrNi$; апсорпција водоника у $HfNi$ је слабије истраживана – структуру и термодинамичке параметре (на основу термоаналитичких мерења) BCr

¹ енг. Linear Muffin-Tin Orbitals

² енг. Projector Augmented Wave

4. Дефинисање циља рада на основу актуелних проблема у области металних хидрида

интерметалних једињења и хидрида испитивали су Немировскаја и сарадници [108,109], а енталпије формирања чистих бинарних интерметалних једињења Hf, Zr и Ti из различитих експерименталних података поређене су са емпиријским моделом [110]. Енталпије формирања на основу калориметријских мерења дате су у раду Гуа и сарадника [111]. Ван Есен и сарадници су опсежно испитали апсорпцију водоника волуметријском методом у интерметалним једињењима цирконијума и хафнијума [112], а Мукаи са сарадницима је дао експерименталну студију апсорпције водоника у HfNi и другим интерметалним једињењима базираним на хафнијуму [113]. Електронске особине HfNi у функцији апсорбованог водоника испитиване су експериментално, коришћењем методе временски разложених пертурбованих угаоних корелација (TDPAC³) и теоријски у циљу испитивања промена градијента електричног поља и утврђивања ступњева хидрирања [114]. Јанг и сарадници су испитивали кристалну структуру и електронске особине хидрида применом Месбауерове спектроскопије [115].

У оквиру тезе испитаће се електронска структура и стабилност свих хидридних фаза као и кинетика процеса апсорпције водоника у HfNi.

Псеудо-бинарно интерметално једињење $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ и одговарајући хидриди су били предмет испитивања Куеваса и сарадника, који су одредили структурне параметре легура мартензит и аустенит кристалне структуре и одговарајућих хидрида и испитали процес апсорпције водоника [116-119].

Прорачуни електронске структуре мартензит $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ и одговарајућих хидрида у оквиру ове тезе биће први те врсте за испитивани систем. Моделовањем међуступњева реакције формирања хидрида, проучиће се различити доприноси процесу формирања хидрида легуре, аналогно ранијем разматрању хидрирања чистих метала [78].

Први практични АВ хидриди демонстрирани су 1970. на примеру TiFe у радовима Рејлија и Висвала [120]. Кубна (B2) структура полазног интерметалног једињења је сачувана при малим концентрацијама водоника (α -фаза), док су за веће концентрације водоника идентификоване орторомбична, β -фаза ($TiFeH_{1.4}$) и моноклинична, γ -фаза ($TiFeH_2$) [121]. Студије α -FeTiD_{0.04} базиране на дифракцији неутрона показују да, у B2 структури, деутеријум насумично заузима октаедарске

³ Time-Differential Perturbed Angular Correlations

4. Дефинисање циља рада на основу актуелних проблема у области металних хидрида

позиције [122]; водоник такође заузима октаедарска интерстицијална места при формирању β -FeTiH фазе [123]. PCT криве овог система су вишеструко испитиване [36,120,124]. У TiNiH водоник такође заузима октаедарске позиције. TiNi је интерметално једињење које је од нарочитог значаја као легура која показује ефекат меморије облика⁴, па је у том смислу испитиван утицај водоника на мартензитску трансформацију из нискотемпературске (B190) фазе у високотемпературску (B2) фазу [125]. Структура хидрида TiNi била је предмет вишеструких експерименталних испитивања [126-128], а теоријски прорачуни како хидрида [121,129,130] тако и чистог интерметалног једињења TiNi [131] коришћени су за испитивање електронске структуре и веза у њима. Растворљивост водоника у кубној TiNi фази и коефицијент дифузије одређивани су у раду Шмита и сарадника [132] и Пелтона и сарадника [133], а енталпија формирања хидрида у раду Бирча и Месона [134]. Прво испитивање електродних карактеристика дато је у раду Јустија и сарадника [135], а даља истраживања односила су се на испитивање утицаја супституција једног од два метала, нпр. супституција титанијума бором [136] и цирконијумом и бором [137-139]. Кинетика електродних реакција била је предмет испитивања Крстајића и сарадника [140].

У овој тези биће испитане електронске структура аустенит и мартензит фазе интерметалног једињења TiNi, и могуће структуре хидрида мартензит TiNi.

Показало се да, са становишта примене у горивним ћелијама, легуре добијене модификацијом интерметалног једињења TiFe имају врло интересантне особине [120,141]. Најновији резултати везани за термодинамику формирања хидрида Ti-Ni-Fe легура дати су у раду Братанића [142]. И до данас TiFe и његове супституционе модификације остају најбоље познате АВ легуре, и користе се у бројним практичним решењима. Опширан рад на побољшању апсорпционих карактеристика интерметалних једињења базираних на TiFe подразумевао је углавном испитивање утицаја супституција једног од метала или начина синтезе и обраде самог узорка. Тако су Абрашев и сарадници испитивали утицај млевења и супституције гвожђа никлом и кобалтом [143]. Синтезом легура бавили су се многи аутори [144-146]. Ли и сарадници су испитивали синтезу и апсорпцију

⁴ енг. shape memory alloy

4. Дефинисање циља рада на основу актуелних проблема у области металних хидрида

водоника [147-149], супституцију гвожђа хромом и манганаом [150], Al,Ni,Co [151] као и утицај додавања малих количина бора и угљеника у циљу спречавања деградације легуре при циклирању [152]. Такође је испитиван утицај супституције гвожђа манганом и ванадијумом [153] и супституције титанијума цирконијумом [154]. У општем случају, показало се да супституције олакшавају активацију и стабилизују монохидридну фазу (спуштају равнотежни притисак за реакцију $\alpha \rightarrow \beta$ и истовремено подижу равнотежни притисак другог платоа који одговара реакцији $\beta \rightarrow \gamma$) [36]. Легуре Ti-Fe-Ni су од великог интереса због каталитичке улоге никла у процесу формирања хидрида, а специјално су испитиване и електродне карактеристике и термодинамика формирања хидрида ових легура [155-160]. Фазни дијаграм Ti-Fe-Ni показује широку област чврстог раствора [161] па је и варирање састава ових легура посебно интересантно јер је могуће у скоро читавом опсегу концентрација. Структура и стабилност хидрида у систему Ti-Fe-Ni проучавана је и коришћењем дифракције x-зрачења и применом Месбауерове спектроскопије [162,163]. Утицај замене гвожђа различитим прелазним металима (Ni, Mn) на електронску структуру и везе у хидриду испитиван је применом метода кластера [164,165]. Бинарно интерметално једињење TiFe је опсежно испитано са становишта прорачуна електронске структуре [121,166-170] а испитивани су и одговарајући хидриди [166,171].

У овој тези испитиваће се утицај супституције гвожђа никлом у TiFe, разматрајући екпериментално и теоријски, стабилност хидрида и њихову електронску и кристалну структуру. Поредиће се и електронске структура и термодинамичке особине хидрида аморфних и кристалних легура истог састава, у циљу утврђивања утицаја уређености кристалне структуре на особине од интереса.

Основни циљ ове тезе је поређење испитиваних хидрида у односу на све особине од интереса за сладиштење водоника, испитивање утицаја састава легура, њихове кристалне и електронске структуре на поменуте особине. Упрошћени кристални системи који се користе у прорачунима представљају предност у испитивању утицаја састава и структуре на особине од интереса, али и постављају питање могућности корелисања резултата прорачуна са мереним величинама добијеним различитим експерименталним методама.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ

5.1 Припрема узорака

Кристални узорци интерметалног једињења HfNi добијени су топљењем елементарних метала: никла високе чистоће (5N) и хафнијума чистоће (2N) у индукционој пећи у атмосфери аргона. Циклус топљења и очвршћавања поновљен је више пута, а добијени узорци су самлевени у прах.¹

Кристални узорци $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$, добијени су методом брзог хлађења претходно истопљених метала. Прекурсори за синтезу добијени су топљењем елементарних метала (99.9% чистоће) у индукционој пећи у атмосфери аргона. При температури 1673K истопљена легура долази на ротирајући бакарни точак на којем се хлади, при брзини ротирања точка од 22m/s. Добијене траке су самлеване у прах. Аморфни узорци $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.2-0.6$) добијени су млевењем елементарних метала (у одговарајућем односу) и кристалних узорака добијених првим поступком, у планетарном млину FritschPulverizete.²

5.2 Карактеризација узорака (XRD, SEM)

Карактеризација узорака извршена је методом дифракције x-зрака (XRD, енг. X-Ray Diffraction) и скенирајућом електронском микроскопијом (SEM- енг. Scanning Electron Microscopy).

Рендгенска структурна анализа је техника испитивања структуре материјала која користи дифракциону слику (дифрактограм) добијену расејавањем x-зрака³ на електронским облацима атома испитиваног узорка. Дифрактограми x-зрачења снимани су на собној температури коришћењем Ка линија бакра ($\lambda(\text{K}\alpha_1) = 1,54056\text{\AA}$) са кораком снимања дифрактограма 0.20° , брзином снимања $0,02^\circ/\text{s}$ и Браговим углом (2θ) у опсегу $20-100^\circ$. Индексирање је

¹ синтезу узорака урадио др Божидар Цекић

² синтезу узорака урадио др Андраж Коцјан, Институт Јожеф Штефан, Словенија

³ електромагнетно зрачење таласних дужина 10^{-11} до 10^{-8} m

урађено на основу таблица дифрактометра, а процедура фитовања дифрактограма извршена је коришћењем одговарајућих програма. Коришћени су дифрактометри Bruker AXS D4 Endeavor и Siemens D500.

Морфолошка својства материјала испитивана су методом сканирајуће електронске микроскопије (SEM), која за анализу користи електронски сноп. Узорак бомбардован примарним снопом електрона емитује секундарне нискоенергетске електроне (~50 eV) уз помоћ којих се формира слика површине испитиваног узорка. У раду су коришћени уређаји JEOL JSM-35 (убрзавајући напон примарног електронског снопа 35kV) и Jeol 5800 SEM. Угао под којим се узорци могу анализирати мења се од 0° до 60° , са увећањем до $\times 100\,000$.

5.3 Месбауерова спектроскопија

Локална структура и хиперфине интеракције испитиване су методом Месбауерове спектроскопије, која се заснива на мерењу интензитета безумачне резонантне апсорпције γ -зрака⁴ у језгру атома пробе (у узорку). Месбауерови спектри узорака који садрже гвожђе добијени су у стандардној трансмисионој геометрији са константним убрзањем на собној температури на спектрометру произвођача Wissel. Као извор коришћен је ^{57}Co у Rh (1.85 GBq). Узорци у облику праха су пресовани у алуминијумску фолију са површинском густином 10.0 mg/cm^2 . За калибрацију је коришћен ласерски спектар брзина, а сви спектри су снимани са 1024 канала и „преклапани“ на исти начин. Подаци су анализирани WinNormos-Site програмом. Изомерни помаци су рачунати у односу на $\alpha\text{-Fe}$.

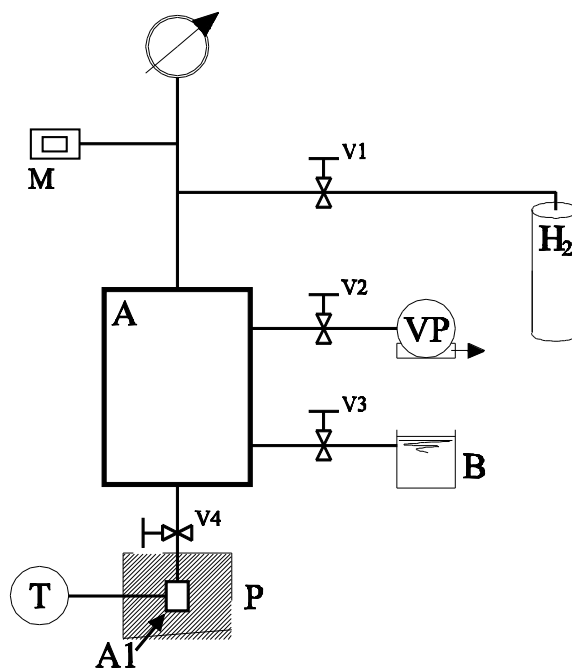
5.4 Испитивање апсорпције/десорпције водоника

Апсорпција водоника праћена је волуметријском методом, у апаратури конструисаној у нашој лабораторији, чија шема је дата на слици 10.

Кварцна ампула (A1) у којој се налази одмерена маса испитиваног узорка (око 0.25 mmol) поставља се унутар пећи (P) чија температура се мења прецизним

⁴ електромагнетно зрачење таласне дужине $<10^{-11}\text{ m}$

променама напона на аутотрансформатору. Мерења су рађена у изотермалним условима, са температурама у опсегу 298-900K (± 2 K). Као температурни сензор на месту узорка коришћен је термопар хромел/алумел (Т). Остатак апаратуре направљен је од нерђајућег челика и садржи резервоар (А) тачно одређене запремине. Узорак је могуће, преко вентила V2 и V4, довести у везу са механичком вакуум пумпом (VP), којом је могуће постићи вакуум реда 10^{-3} mbar у систему. Преко два вентила, V1 и V4, узорак је повезан и са боцом водоника (чистоће 99,9%), а фина регулација притиска омогућава подешавање почетног притиска водоника у систему у опсегу $1\text{bar} \pm 50\text{mbar}$. Вентил V4 повезује кварцну ампулу са резервоаром (А). Пошто се почетни притисак у систему подеси близу једног bar-а, отвара се вентил V4 и пад притиска са временом, због апсорпције водоника у узорку, читава се на дигиталном дисплеју манометра М са прецизношћу 0.01mbar (М).



Слика 10. Шема апаратуре за праћење апсорпције водоника; А-резервоар, А1-кивета са узорком, Р-нећ, Т-термопар, VP-вакуум пумпа, V1-V4-вентили, М-манометар, В-барботирање;

Примарна активација испитиваног узорка је подразумевала вакуумирање током 2 сата на температури 873K, упуштање водоника у систем и хлађење у атмосфери водоника. Пре сваког следећег апсорпционог процеса понављано је вакуумирање током два сата на температури 873K у циљу десорпције водоника, након чега је

температура спуштана на температуру експеримента и праћена је апсорпција водоника на основу промене притиска у систему током времена.

Промена притиска је прерачунавана у број атома водоника по атому метала легуре, Н/М, коришћењем једначине идеалног гасног стања.⁵

Десорпција водоника из материјала праћена је методом температурски програмиране десорпције, која се заснива на праћењу количине гаса десорбованог из узорка при њиховом загревању. Узорак је смештан у кварцну ампулу и загреван од собне температуре до 973К, брзином 20К/мин. Десорпција водоника праћена је Extorr 300 квадруполним масеним спектрометром.

⁵ По једначини идеалног гасног стања: $n = (\Delta p V) / (RT)$

n-број молекула апсорбованог водоника (функција времена)

Δp-промена притиска од почетка апсорпције до тренутка *t*

V-дефинисана запремина апаратуре

R-универзална гасна константа

T-радна температура

тада се на основу броја молекула апсорбованог водоника може израчунати број атома водоника по атому легуре, Н/М:

$$N/M(t) = n(t) / (m/M)$$

m-маса испитиване легуре

M-моларна маса испитиване легуре

6. ДЕТАЉИ ПРОРАЧУНА

Као изменско-корелациони функционал у свим прорачунима је коришћен PBE¹ функционал [172] заснован на апроксимацији генерализованог градијента. Као што је објашњено (поглавље 3.2.3), FP-(L)APW+lo метода користи комбиновани базисни сет линеаризованих проширених равних таласа и проширених равних таласа са локалним орбиталама. Радијуси атомских (MT) сфера били су исти у свим прорачунима: 0.8 bohr² за H, 2.0 bohr за Ti, Zr и Hf, 1.8 bohr за Ni и Fe. Конвергенција базисног сета контролисана је параметром R_{MT}K_{max} и проверавана на почетку прорачуна да би грешка у вредности енергије (по јединици формуле) била мања од 0.002Ry³: за хидриде R_{MT}K_{max} = 4.5 - 5.0 а за легуре R_{MT}K_{max} = 9.5 - 10.0.

Изабрана енергија која раздваја валентна стања од осталих електронских стања била је -6Ry у свим прорачунима осим за системе TiFe_{1-x}Ni_x, код којих је коришћена енергија -7Ry, тако да су следећа стања атома сматрана валентним: H: 1s¹, Ti: 3s²3p⁶4s²3d², Zr: 4s²4p⁶5s²4d², Hf: 5s²5p⁶6s²4f¹⁴5d², Ni: 3p⁶4s²3d⁸, Fe: 3s²3p⁶4s²3d⁶.

Полазећи од доступних експерименталних структурних параметара, структурна оптимизација рађена је на два начина: оптимизацијом запремине и параметара решетке и минимизацијом сила које делују на атоме. За оптимизацију запремине коришћена је VM⁴ једначина стања [173]. За орторомбичне кристалне решетке оптимизовани су и параметри решетке, оптимизацијом односа c/a и b/a, по принципу проналажења параметара који одговарају минимуму укупне енергије. За моноклиничне решетке оптимизован је и угао β. Оптимизација унутрашњих параметара рађена је померањем позиција језгара у дискретним корацима и понављањем самоусаглашених прорачуна за сваки нови положај, док силе које делују на све нееквивалентне атоме у сваком правцу нису биле мање од 1mRy/bohr.

¹ Perdew-Burke-Ernzerhof

² 1bohr = 5.2917721092(17)*10⁻¹¹ m

³ 1Ry=13.6eV=2.1798741*10⁻¹⁸J

⁴ Birch-Murnaghan

Интеграција у реципрочном простору рађена је применом тетраедарске методе. Брилуенова зона узоркована је мрежом k -тачака у складу са величином ћелија, а конвергенција укупне енергије и других параметара од интереса је посебно проверавана у сваком случају. Нпр. за легуре HfNi, ZrNi и хидриде HfNiH, HfNiH₃, ZrNiH, ZrNiH₃ коришћена је мрежа 13x13x10 k -тачака (245 k -тачака у иредуцибилном делу Брилуенове зоне). Број k -тачака у иредуцибилном делу Брилуенове зоне у свим прорачунима испитиваних легура и хидрида био је у опсегу 240-600.

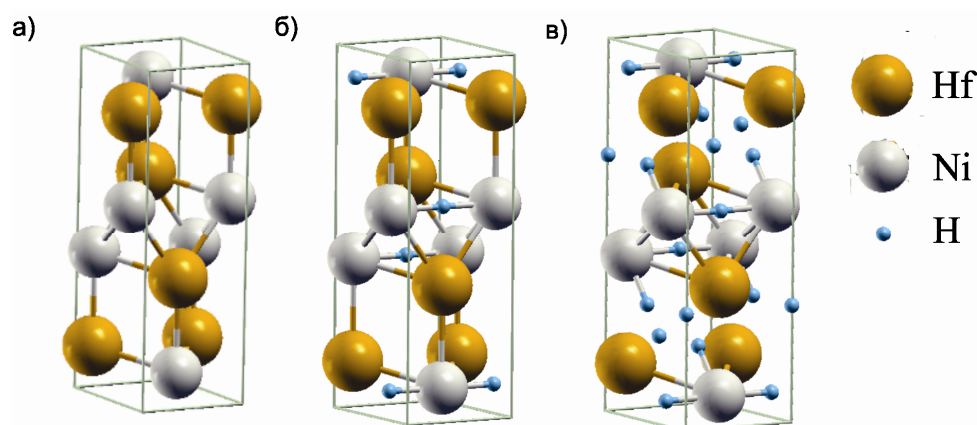
Разлика густина наелектрисања у два узастопна корака мања од $0.00005e^5$ коришћена је као услов конвергенције самоусаглашеног прорачуна.

⁵ $e=1.6*10^{-19}C$

7. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

7.1 HfNi

Интерметално једињење HfNi има орторомбичну кристалну решетку (просторна група $Cmcm$). У јединичној ћелији дате симетрије, према ранијим испитивањима [112] постоје две врсте интерстицијалних позиција довољно великих да се у њих смести атом водоника: две тетраедарске (8f) и пирамидална (4c) позиција. На основу TDPAC експеримената Јара и сарадника [114] потврђено је да се хидрид HfNiH₃ формира у два ступња: најпре се апсорпцијом једног атома водоника формира монохидрид, а затим, апсорпцијом још два атома водоника, трихидрид. Претпоставка је да водоник најпре заузима пирамидалне интерстицијалне позиције (координација око атома водоника у овом случају је Ni₂Hf₃, а у литератури ову позицију означавају и као октаедарску), по аналогији са одговарајућим монохидридом изоструктурног ZrNi, а имајући у виду релативни однос атома водоника апсорбованих у првом и у другом ступњу реакције хидрирања. Коначни хидрид, HfNiH₃, има непромењену кристалну решетку у односу на полазно интерметално једињење, HfNi; апсорпција водоника утиче само на ширење кристалне решетке [113]. На слици 11 приказане су јединичне ћелије орторомбичне кристалне решетке HfNi и одговарајућих хидрида.



Слика 11.
Јединичне
ћелије¹
а) HfNi,
б) HfNiH и
в) HfNiH₃

¹ слике кристалних структура урађене су коришћењем XCrySDen програма,
<http://www.xcrysden.org>

7.1.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo

Као полазна тачка за прорачуне коришћени су експериментално доступни подаци о кристалној структури HfNi и HfNiH₃, табела 4, а почетне позиције атома су претпостављене на основу података о изоструктурном ZrNi, табела 8. Претпостављена је структура монохидрида, HfNiH, у којој водоник заузима 4с интерстицијалне позиције. Оптимизовани структурни параметри, добијени оптимизацијом запремине, константи решетке и унутрашњих параметара у нашим прорачунима, дати су у табели 4. Поређење показује да су разлике између експерименталних параметра решетке (доступних у литератури) и теоријских (добијених прорачунима) мање од 1.5%.

Табела 4. Структурни параметри кристалне решетке HfNi, HfNiH и HfNiH₃; теоријски параметри добијени у овој тези и упоређени са експериментално доступним подацима

	HfNi		HfNiH	HfNiH ₃	
	тео.	експ.	тео.	тео.	експ.
Просторна група	Стст		Стст	Стст	
Тип структуре	BCr		BCr	BCr	
V (Å³)*	33.0	32.4 ^a	35.5	39.2	38.1 ^a
a (Å)	3.270	3.218 ^a 3.219 ^b	3.393	3.491	3.464 ^a 3.494 ^b
b (Å)	9.872	9.788 ^a 9.791 ^b	10.171	10.479	10.347 ^a 10.414 ^b
c (Å)	4.096	4.117 ^a 4.124 ^b	4.112	4.286	4.253 ^a 4.302 ^b
позиција атома:	Викофова ознака:		унутрашњи параметри:		
Hf (0,y,1/4)	4с	y=0.139	y=0.141	y=0.140	
Ni (0,y,1/4)	4с	y=0.415	y=0.417	y=0.431	
H (0,y,1/4)	4с		y=0.074		
H (0,y,z)	8f			y=0.312 z=0.507	

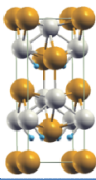
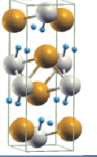
^a [112] ^b [114] *запремина је нормиране по јединици формуле легуре

На основу оптимизоване структуре, могуће је израчунати теоријску промену запремине услед апсорпције водоника. Формирање монохидрида одговара повећању запремине јединичне ћелије за 7.3%, док се параметри решетке, а, b и c повећавају за 3,8%, 3,0% и 0,4%. Апсорпција три атома водоника по јединици формуле и формирање одговарајућег трихидрида резултују повећањем запремине полазног интерметалног једињења од 18.6%, што је у складу са експерименталним

резултатима [112]. При том, параметри решетке, a , b и c , се по резултатима прорачуна, повећавају за 7,4%, 5,7% и 4,4% у односу на полазно интерметално једињење HfNi.

У циљу испитивања ступњева процеса апсорпције, тј. енергијских промена које прате апсорпцију водоника на различите интерстицијалне позиције, урађени су прорачуни електронске структуре хипотетичких хидрида у којима би водоник заузимао само једну или обе тетраедарске позиције (8f); одговарајући монохидрид и дихидрид су у даљем тексту означени као HfNiH-t и HfNiH₂.

Табела 5. Теоријски структурни параметри добијени прорачунима за хипотетичке хидриде HfNiH-t и HfNiH₂;

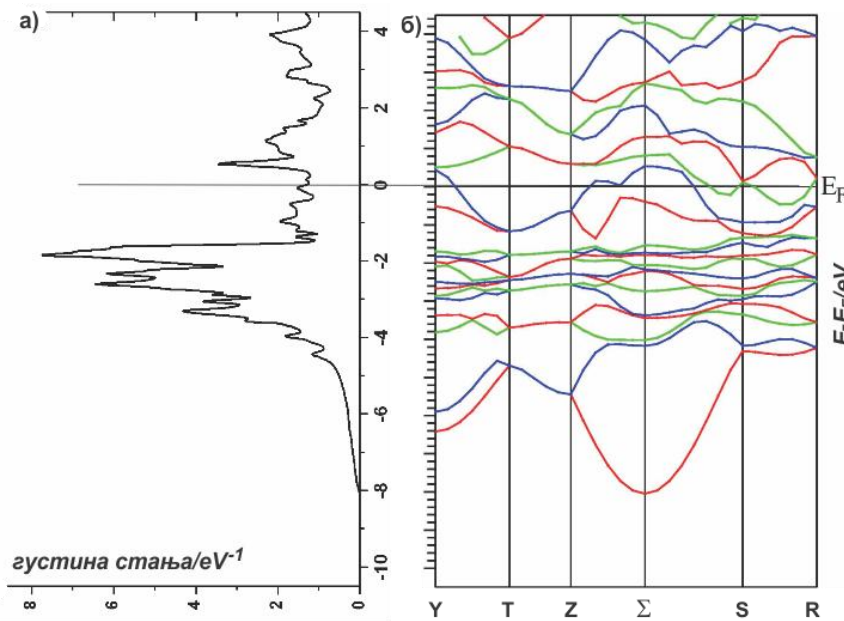
		HfNiH-t		HfNiH ₂	
Просторна група					
		<i>Amm2</i>		<i>Cmcm</i>	
V (Å³)*		36.0		37.5	
a (Å)		4.151		3.430	
b (Å)		3.336		10.382	
c (Å)		10.415		4.213	
позиција атома:	<i>Викофова ознака</i>	<i>унутрашњи параметри:</i>		<i>Викофова ознака</i>	<i>унутрашњи параметри:</i>
Hf	<i>2a</i>	(0,0,0) (1/2,1/2,0.222)		<i>4c</i>	(0,0.137,1/4)
Ni	<i>2a</i>	(0,0,0.294) (1/2,0,0.440)		<i>4c</i>	(0,0.435,1/4)
H	<i>4c</i>	(0.745,0,0.170)		<i>8f</i>	(0,0.309,0.502)

*запремина је нормиране по јединици формуле легуре

Само један атом водоника по јединици формуле на тетраедарској интерстицијалној позицији доводи до редукције симетрије орторомбичне кристалне решетке. Оптимизација структуре је урађена полазећи од експерименталних података о структурним параметрима HfNi [112], а добијени параметри решетке и позиције атома дати су у табели 5.

На слици 12 приказана је укупна густина електронских стања и зонска структура валентних стања интерметалног једињења HfNi. Густина електронских стања валентне зоне показује метални карактер (коначни број стања на Фермијевом нивоу), што је карактеристично за сва интерметална једињења и

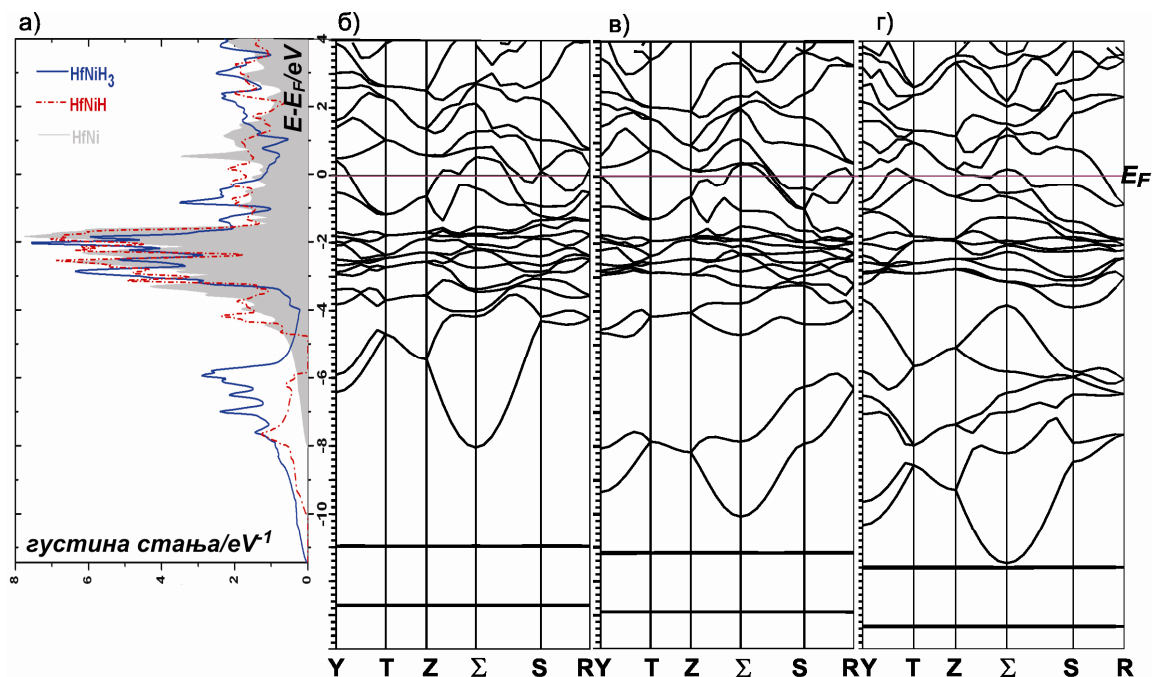
легури прелазних метала уопште. Доминантна стања валентне зоне су d- стања метала, и то Ni-d стања која се налазе углавном испод и Hf-d стања изнад Фермијевог нивоа. Ово је карактеристично за сва интерметална једињења прелазних метала, у којима су стања тзв. *hyper-d* метала (елементи са више од 5 електрона у последњој, непопуњеној, d орбитали) доминантно испод Фермијевог нивоа, а стања *hypo-d* метала (метала са мање од 5 електрона у последњој d орбитали, у овом случају Hf) изнад.



Слика 12.
 а) укупна густина електронских стања HfNi^2
 б) одговарајућа зонска структура, $\epsilon_n(\vec{k})$, дуж карактеристичних праваца реципрочне решетке; боје олакшавају разликовање $\epsilon(\vec{k})$ за различите n

Анализа електронске структуре HfNi , HfNiH и HfNiH_3 омогућава праћење промена до којих долази у металу услед апсорпције водоника и формирања одговарајућих хидрида. На слици 13 приказане су укупне густине електронских стања HfNi и одговарајућих хидрида: основна разлика је појава електронских стања у хидридима у опсегу енергија -11 до -4 eV испод Фермијевог нивоа. На вишим енергијама нема значајних промена - доминантна електронска стања испод Фермијевог нивоа су d- стања никла, а изнад d- стања хафнијума. Поређењем зонске структуре интерметалног једињења и зонских структура монохидрида и трихидрида, слика 13, може се видети да су у хидридима нека својствена стања померена ка знатно нижим енергијама и то у већој мери што је већа концентрација водоника у металној решетки. У зонској структури на дну приказаног енергијског опсега налазе се 4f стања Hf – она не показују интеракцију

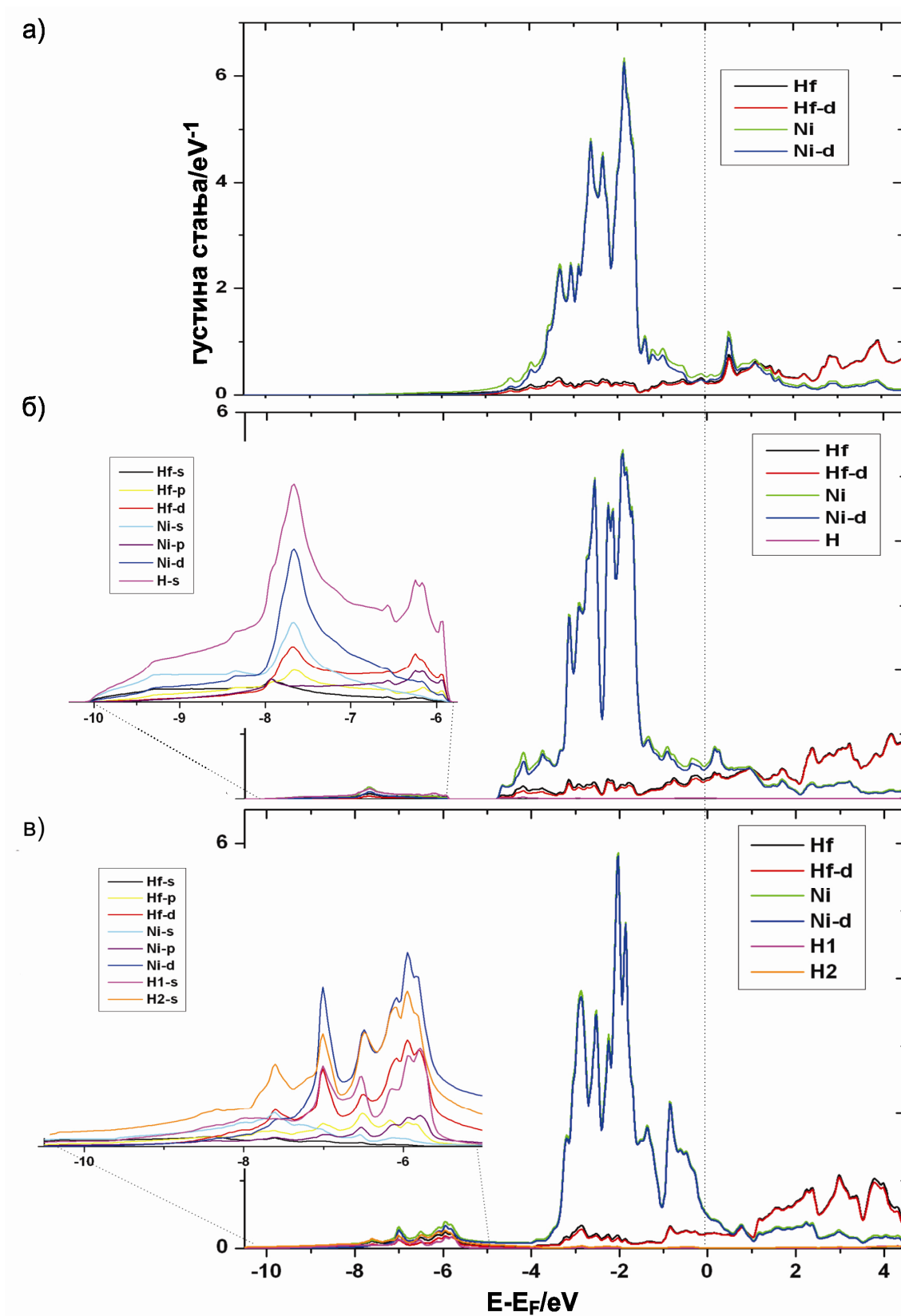
² нормирана на јединицу формуле



Слика 13. а) укупне густине електронских стања HfNi , HfNiH_3 и HfNiH по јединици формуле легуре; f - стања Hf на енергијама су изостављена због прегледности; зонска структура дуж карактеристичних праваца реципрочне решетке у б) HfNi ; в) HfNiH ; г) HfNiH_3

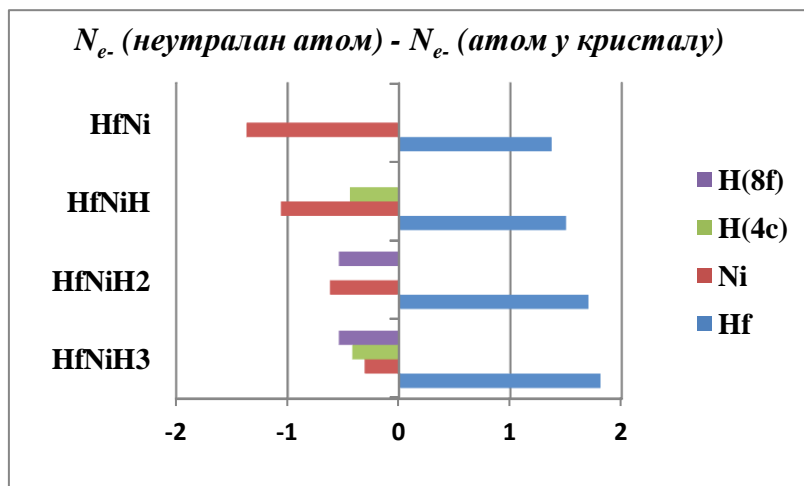
са другим електронским стањима легуре. На слици 14 приказана је густина електронских стања разложена по доприносима појединачних нееквивалентних атома и, за сваки атом, по доприносима угаоних момената (парцијална густина електронских стања). У хидридима, на енергијама нових стања налазе се s - стања водоника али и d -, p - и s - стања оба метала, Hf и Ni . Доминантна су d - стања Ni и Hf и s - стања Ni и претпоставља се да управо интеракција ових електронских стања омогућава стварање везе са водоником; сами хидриди су такође металног карактера. Удео f - стања хафнијума у овој зони је занемарљив, а то заједно са дискутованом зонском структуром f - стања показује њихову независност од осталих стања валентне зоне и поред блиских вредности енергије добијене прорачуном.

Израчунате густине електронских стања на Фермијевом нивоу, $N(E_F)$, за јединицу формуле испитиваних система, су: 1,39 стања/ eV у HfNi , 1,86 стања/ eV у HfNiH и 1,22 стања/ eV у HfNiH_3 . На основу релативне промене $N(E_F)$ при апсорпцији водоника види се да формирање монохидрида и трихидрида утиче на различит начин на стабилност кристала.



Слика 14. Парцијална густина електронских стања по јединици формуле а) HfNi ; б) HfNiH ; в) HfNiH_3 ;

Трансфер наелектрисања у кристалима одређен је применом Бадерове теорије атома у молекулима.³ На слици 15 представљена су Бадерова наелектрисања атома у HfNi и хидридима,⁴ а вредности су дате табеларно у прилогу 6.



Слика 15. Бадерова наелектрисања нееквивалентних атома у HfNi, HfNiH, HfNiH₂ и HfNiH₃;

Бадерова наелектрисања атома у HfNi дају слику формирања металне везе у складу са електронегативношћу елемената. Трансфер електрона је са Hf (електронегативност по Паулингу 1.3) на Ni (електронегативност по Паулингу 1.9). Формирање хидрида доводи до очигледне прерасподеле наелектрисања, при чему атом водоника са највећим афинитетом према електрону (2.2 по Паулингу) „одвлачи“ део електрисања са оба метала. Види се и да количина негативног наелектрисања које водоник добија у интерстицијалним позицијама зависи од самог окружења, а занемарљиво мало од броја атома водоника апсорбованих на другим позицијама.

Енергије добијене прорачунима дају информације о термодинамици формирања хидрида и стабилности самих интерметалних једињења и хидрида. Енергија формирања HfNi дефинисана је као:

$$\Delta E^f = E(HfNi) - E(Hf) - E(Ni) \quad (7.1)$$

где је:

$E(HfNi)$ - укупна енергија HfNi

$E(Hf)$ -укупна енергија металног Hf у основном стању

$E(Ni)$ -укупна енергија металног Ni у основном стању

³ прилог 6

⁴ која представљају разлику броја електрона слободног атома и броја електрона атома у кристалу (дефинисаног по Бадеровој теорији)

Аналогно се израчунавају енергије формирања свих интерметалних једињења. Укупне енергије испитиваних легура и различитих кристалних структура добијене су DFT прорачуном, што је објашњено у прилогу 5. Енергије формирања метала у елементарном облику израчунате су за оптимизоване структуре; детаљи везани за ове прорачуне и добијене енергије дати су у прилогу 7.

Енергије формирања хидрида добијене су из разлике укупне енергије хидрида, добијене прорачуном, и укупних енергија полазног интерметалног једињења и молекулског водоника, такође добијених прорачуном (прилог 7), у одговарајућој стехиометрији, једначина (2.10). Тако је енергија формирања HfNiH_3 :

$$\Delta E^f = E(\text{HfNiH}_3) - E(\text{HfNi}) - \frac{3}{2}E(\text{H}_2) \quad (7.2)$$

где је:

$E(\text{HfNiH}_3)$ - укупна енергија HfNiH_3

$E(\text{H}_2)$ - укупна енергија молекула водоника

Кохезиона енергија је мерило стабилности неке структуре и такође је добијена на основу укупних енергија израчунатих FP-(L)APW+lo прорачунима. По дефиницији, кохезиона енергија једнака је разлици енергије неког једињења и енергија изолованих конститутивних атома. Нпр. за HfNiH_3 кохезиона енергија, E_c , се добија по формули:

$$E_c = E(\text{HfNiH}_3) - E(\text{Hf}^a) - E(\text{Ni}^a) - 3E(\text{H}^a) \quad (7.3)$$

где су:

$E(\text{Hf}^a)$, $E(\text{Ni}^a)$, $E(\text{H}^a)$ - енергије атома хафнијума, никла и водоника

Енергије атома добијене су такође прорачунима, а поступак и вредности дате су у прилогу 7.

У табели 6 дати су термодинамичким параметрима од интереса за HfNi и испитиване хидриде добијени прорачунима у оквиру ове тезе као и експерименталним подаци доступни у литератури.

На основу табеле 6, занемарујући температурске ефекте и доприносе вибрационих енергија⁵, могуће је сматрати да су добијене енергије формирања блиске експерименталним енталпијама формирања. Израчунате енергије

⁵ види поглавље 2.3.2

формирања хидрида за све испитиване структуре показују тренд повећања стабилности хидрида са повећањем броја апсорбованих водоникових атома.

Табела 6. Термодинамички параметри HfNi и његових хидрида добијени прорачунима у овој тези; укупна енергија, E , енергија формирања, ΔE^f , кохезиона енергија, E_c и експериментална вредност енталпије формирања ΔH^f

	E(Ry*)	ΔE^f /атом(kJ/mol)	ΔH^f /атом (kJ/mol)	E_c /атом (eV)
		хидрид: E_f (kJ/molH)	хидрид: ΔH^f (kJ/molH)	
HfNi	-33237.6301	-53.5	-48.3 ^a	-7.75
HfNiH	-33238.8070	-17.3		-5.97
HfNiH-t	-33238.8126	-24.6		-5.99
HfNiH₂	-33240.0049	-31.0		-5.15
HfNiH₃	-33241.2005	-34.6	-30.4 ^b	-4.65

^a [111]^o [109] (укупно ослобођена енергија при десорпцији нормирана на број атома водоника); *1Ry=13.6eV

Поређење стабилности монохидрида са водоником на различитим интерстицијалним позицијама упућује на већу стабилност структуре у којој је водоник на тетраедарској (8f) позицији. Ово је у супротности са важећом претпоставком да се монохидрид формира заузимањем пирамидалне (4c) позиције. Међутим, разлике у енергији HfNiH и HfNiH-t су, имајући у виду превиђену грешку прорачуна и апроксимације, мале и постоји могућност да би корекције укупне енергије на температурске ефекте и нулте вибрационе енергије (ZPE⁶) промениле однос. Познато је да ZPE хидрида у највећој мери зависи од локалног окружења атома водоника и може се занемарити при поређењу структура у којима водоника заузима еквивалентне интерстицијалне позиције [78]. Свакако треба узети у обзир и енергије активације за евентуалну промену симетрије кристалне решетке, па се дефинитиван закључак не може донети; могућност је и насумична расподела атома водоника у интерстицијалним позицијама. Кохезионе енергије по атому показују тренд опадања посматрано од полазног интерметалног једињења ка крајњем хидриду.

С друге стране, укупна кохезиона енергија по јединици формуле расте (због већег броја атома по јединици формуле), што је наравно у складу са

⁶ енг. Zero Point Energy-нулта вибрациона енергија

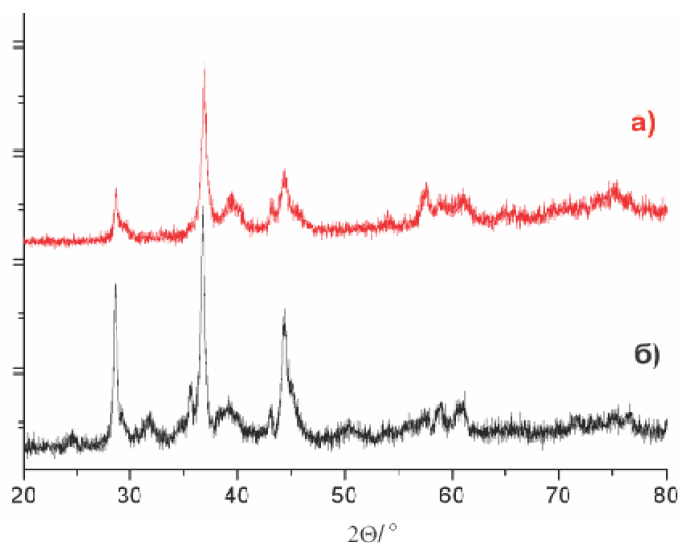
стабилношћу самих хидрида. Међутим, намеће се закључак да водоник не доприноси металној вези еквивалентно као сами метали, па се може рећи и да формирање хидрида доводи до слабљења металне везе између Hf и Ni; то је у складу и са добијеним трендом трансфера наелектрисања, слика 15.

7.1.2 Експериментално испитивање

Кристална структура и морфолошке особине интерметалног једињења HfNi, добијеног поступком описаним у поглављу 5.1, испитане су, пре и после апсорпције водоника, методом дифракције x-зрачења и методом скенирајуће електронске микроскопије.

На основу дифрактограма, слика 16а), прах интерметалног једињења идентификован је као монофазни α -HfNi (PDF 47-1414). Кристална решетка је орторомбична, а параметри решетке добијени на основу дифрактограма ($a=3.222(13)\text{\AA}$, $b=9.806(36)\text{\AA}$, $c=4.108(14)\text{\AA}$). Хидридна фаза идентификована у нашем експерименту, слика 16б), је добро дефинисана фаза HfNiH₃ (PDF 47-1412) исте кристалне структуре као α -HfNi и са повећаним параметарима решетке ($a=3.461(2)\text{\AA}$, $b=10.416(4)\text{\AA}$, $c=4.265(2)\text{\AA}$). Сви добијени параметри решетки и очекивано повећање запремине решетке су у складу са ранијим експерименталним испитивањима и показују добро слагање са оптимизованим параметрима добијеним у нашим прорачунима, табела 4.

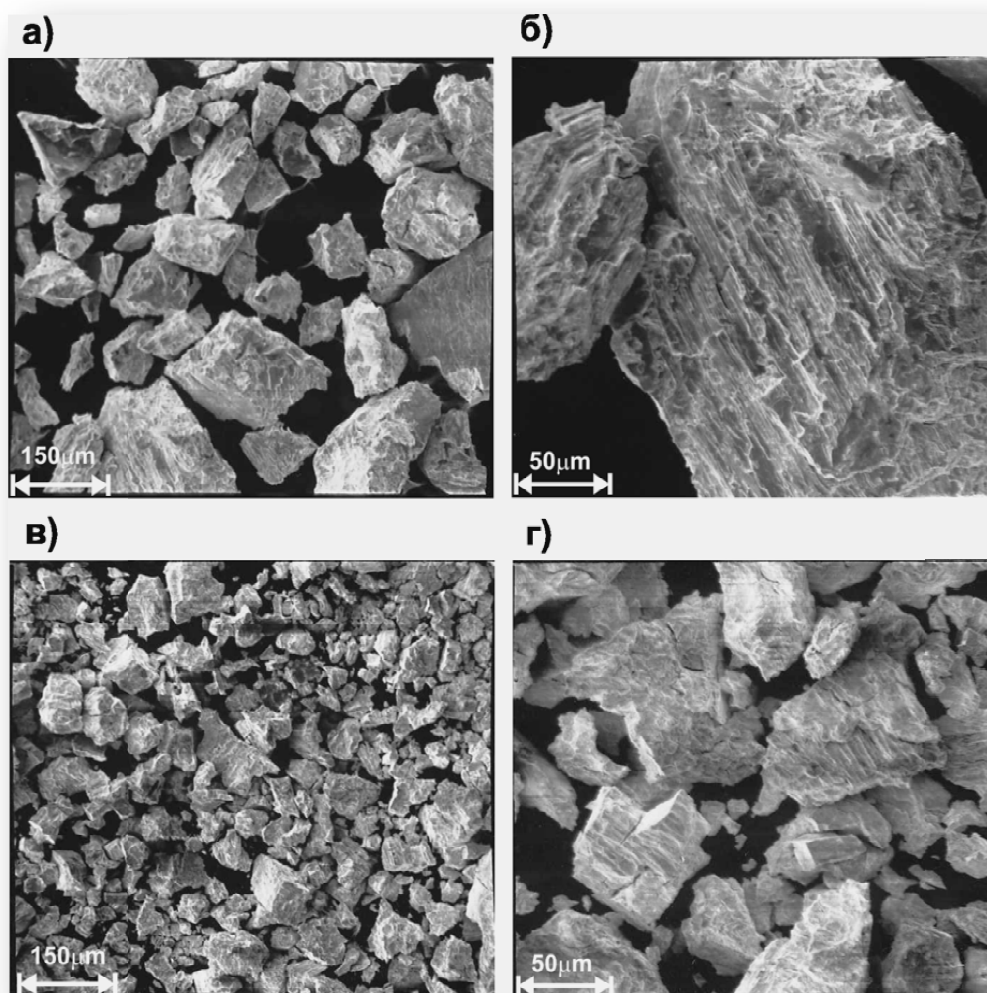
Слика 16. Дифрактограми а) праха HfNi интерметалног једињења пре апсорпције водоника б) хидрида HfNi после апсорпције водоника на 373K при притиску водоника 1bar;



С обзиром да је кристална структура полазног интерметалног једињења, HfNi, очувана у процесу апсорпције водоника и да долази до експанзије кристалне

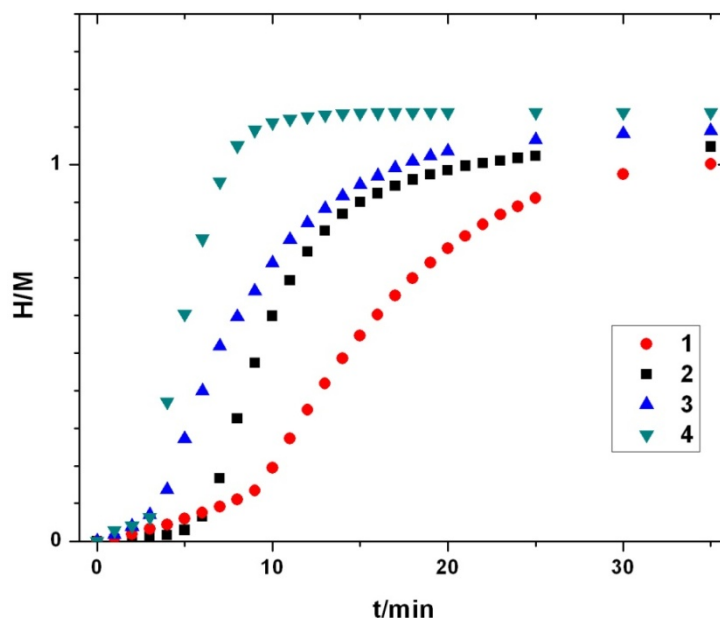
решетке, очекује се да напрезање легуре на граници фаза доведе до пуцања честица и излагања већих површина HfNi водонику. На слици 17 приказане су слике добијене скенирајућим електронским микроскопом праха HfNi пре апсорпције и после вишеструког понављања процеса апсорпције и десорпције.

Очекивано, после вишеструког хидрирања долази до смањења просечне величине честица. Такође, како се запремина кристалне решетке мења неізотропно, долази до пуцања дуж одређених праваца у кристалитима, што се може видети на слици 17г), где су очигледне равне површине настале на овај начин. Као резултат, повећана је активна површина HfNi при апсорпцији водоника; ово би требало да утиче на побољшање кинетике почетних ступњева реакције хидрирања.



Слика 17. SEM слике праха HfNi а), б) пре апсорпције водоника; в), г) после вишеструких апсорпција и десорпција водоника;

Апсорпција водоника у HfNi испитивана је при притиску водоника 1bar, након активације узорка, коришћењем волуметријског метода, описаног у поглављу 5.4. На слици 18 приказан је ефекат понављања апсорпција водоника у узорку на температури 373K.

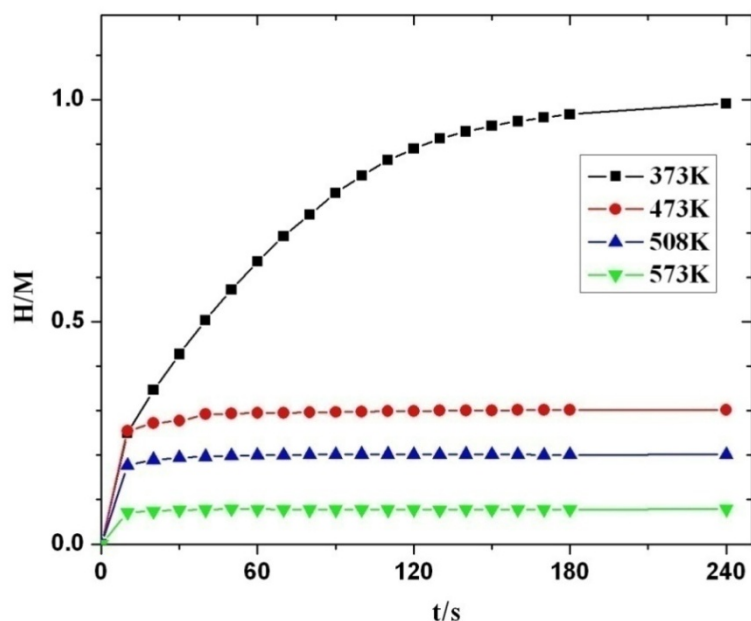


Слика 18. Ефекат понављања апсорпције и десорпције водоника у HfNi: првих 4 апсорпционих кривих, 373K, 1bar

Очекивано, понављање апсорпције и десорпције водоника у узорку доводи до побољшања кинетичких параметара реакције апсорпције, смањења и коначно губљења инкубационог периода (у том смислу се и ово сматра активацијом узорка). Ако се упореди капацитет за апсорпцију са капацитетом након вишеструког циклирања, слика 19, види се да је дугорочни ефекат вишеструког понављања апсорпције/десорпције смањење капацитета легуре за апсорпцију водоника.

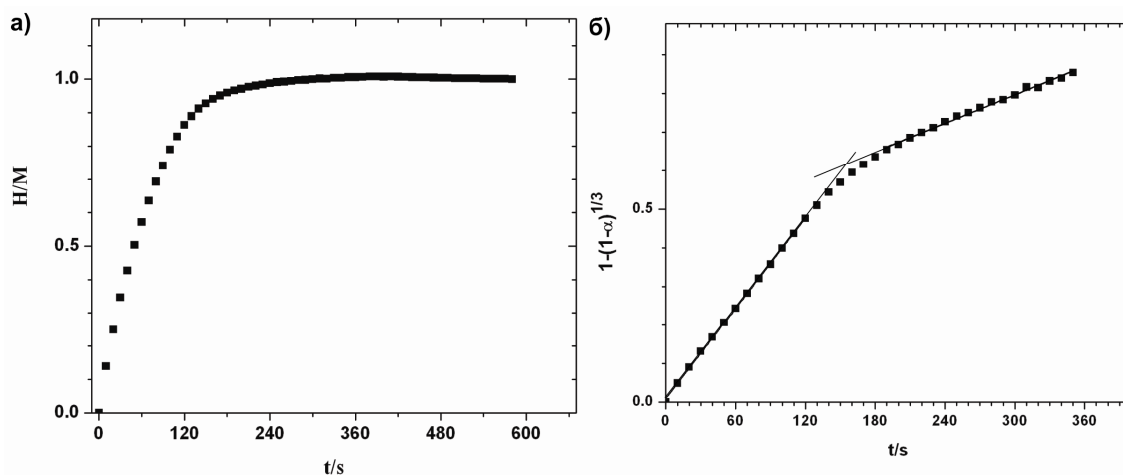
У циљу анализе кинетике апсорпције водоника, од уситњеног узорка HfNi издвајане су потребне количине за мерење на свакој температури и сваки узорак је подвргнут вишеструком понављању процеса апсорпције/десорпције пре снимања коначне апсорпционе криве. Мерења су вршена у изотермалним условима, на температурама у опсегу 373-573K и при притиску водоника 1bar. На слици 19 приказане су апсорпционе криве добијене на температурама 373K, 473K, 508K и 573K. Највећи капацитет за апсорпцију водоника је на температури 373K

док је на вишим температурама капацитет значајно мањи. Такође, на вишим температурама реакција апсорпције је врло брза.

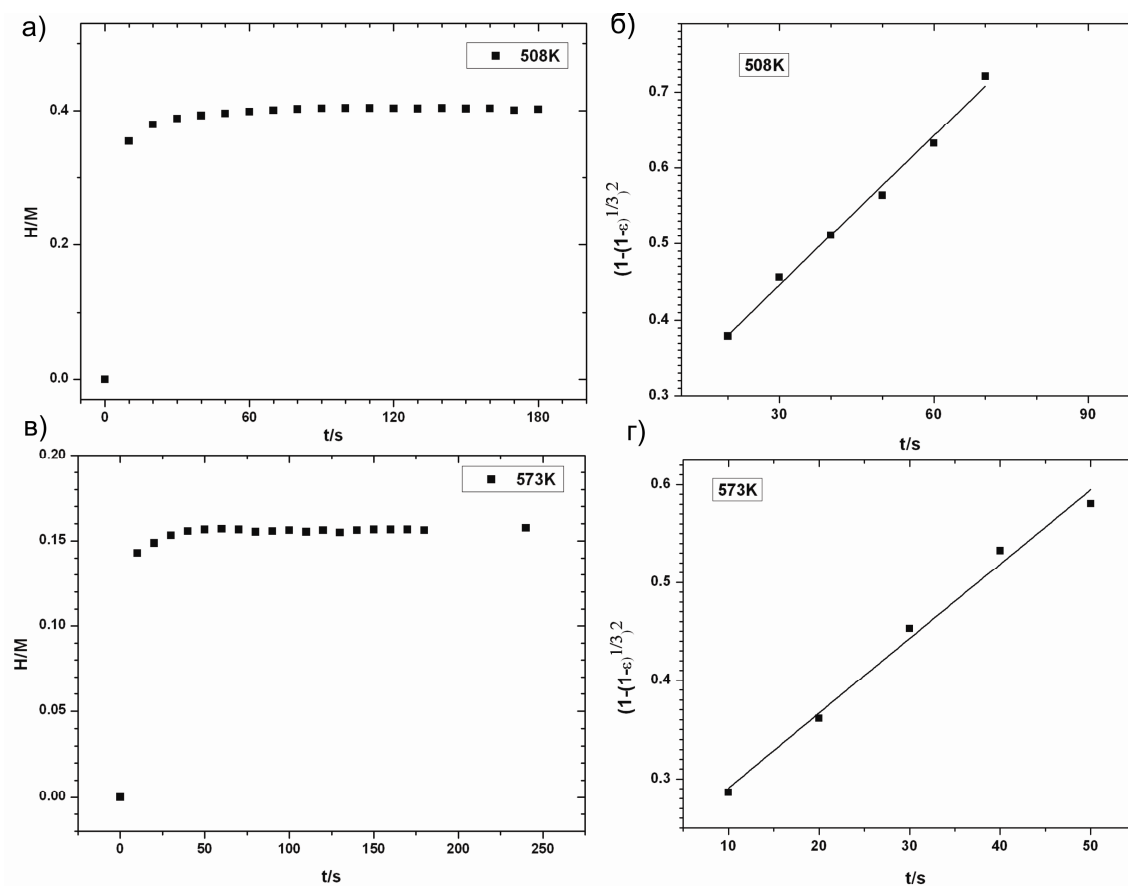


Слика 19. Апсорпција водоника у изотермалним условима у HfNi при притиску 1 bar на температурама наведеним на слици;

Иако кинетичка анализа није била примарни циљ тезе, покушали смо да идентификујемо реакциони механизам за апсорпцију водоника у испитиваној легури на различитим температурама. Имајући у виду јако брзе реакције, мале капацитете за апсорпцију на температурама вишим од 373K и временску резолуцију мерења доступном апаратуром, на вишим температурама анализирана је само кинетика крајњег стадијума реакције апсорпције. Као могући механизми реакције разматрани су механизам дисоцијације водоника на површини и различити механизми карактеристични за реакције у чврстом стању, прилог 2. Како су одступања наших експерименталних кривих од оних предвиђених моделом реакције дисоцијације водоника на површини метала била значајна, анализа кинетике апсорпције водоника урађена је на основу разматрања интегралне форме реакције, $g(\alpha) = kt$ (једначина (П2.2)). На свакој температури идентификовани су модели који су показивали најбоље слагање са очекиваном линеарном зависношћу [49]. Апсорпциона крива водоника у HfNi и одговарајућа линеарна зависност по идентификованом механизму на 373K приказане су на слици 20, а на температурама 508K и 573K на слици 21.



Слика 20. а) Апсорпција водоника у HfNi на 373K и при притиску 1bar после вишеструког понављања апсорпције/десорпције б) интегрални реакциони модел за одређивање константе брзине



Слика 21. Апсорпција водоника у HfNi при притиску 1bar на а) 508K и в) 573K и одговарајући интегрални реакциони модели; б) реакција на 508K ; г) реакција на 573K ;

Из нагиба правих одређене су константе брзине реакције, а резултати су дати у табели 7.

Табела 7. Апсорпција водоника у HfNi на различитим температурама праћена волуметријском методом; интегрална форма механизма реакције и одговарајућа константа брзине, максимални капацитет за апсорпцију и капацитет након вишеструког циклирања

T(K)	$g(\alpha)$	$k(*10^3 s^{-1})$	H/M_{\max}^a	H/M_c^a
373	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	3,8	1.13	1.01
	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	1,3		
473	-	2,5	0.45	0.31
	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$			
508	-	5,6	0.26	0.20
	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$			
573	-	9,6	0.18	0.16
	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$			

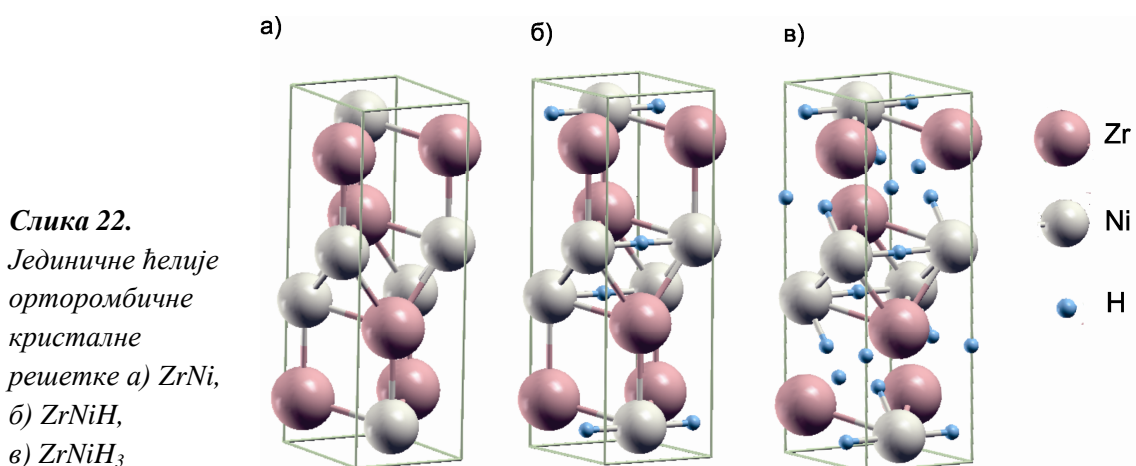
^a $\Delta H/M \leq 0.05$

На температури 373K реакција апсорпције водоника прати тзв. геометријски механизам контракције, тј. одговара контракцији запремине, прилог 2. Запажа се промена нагиба у току реакције и претпоставка је да је ступањ који ограничава брзину реакције у овом случају померање границе фаза. На вишим температурама, по моделу 3D дифузије, прилог 2), одређене су константе брзине реакција у завршном ступњу. Како има смисла поредити само константе брзина процеса у којима је механизам реакције исти, на основу добијених константи брзина на температурама 473-573K одређена је енергија активације за дифузију.⁷ Процењена вредност је $E_a = 33 \pm 7 \text{ kJ/mol}$.

⁷ На основу Аренијусове праве, прилог 2

7.2 ZrNi

Интерметално једињење ZrNi има орторомбичну кристалну решетку CrB-типа [86,87] и кристална структура је аналогна структури HfNi. Анализа његових хидрида показала је да ZrNi такође апсорбује до три атома водоника по јединици формуле, формирајући γ -хидрид ZrNiH₃ [83,84]. Атоми водоника заузимају једну пирамидалну (4c) интерстицијалну позицију (са локалним окружењем око водониковог атома Ni₂Zr₃, што се често користи као алтернативни начин обележавања интерстицијалне позиције) и две тетраедарске (8f) интерстицијалне позиције (Zr₃Ni) по јединичној ћелији. Апсорпција водоника се, такође по аналогији са HfNi, одвија у два ступња при чему се у првом ступњу формира монохидрид. Структура монохидрида ZrNiH је предмет истраживања већ дуги низ година; дуго се веровало да има благо дисторзовану *Cmcm* орторомбичну кристалну решетку [81], па су теоријски прорачуни присутни у литератури [106,121] апроксимативно рађени претпостављајући да апсорпција водоника не доводи до промене симетрије кристалне решетке. На слици 22 приказане су одговарајуће јединичне ћелије ZrNi, ZrNiH и ZrNiH₃.



Према најновијим експерименталним подацима [93] формирање монохидрида ZrNi нарушава симетрију полазне кристалне решетке у тој мери да ZrNiH има триклиничну кристалну решетку (просторна група *P-1*). При том, водоник заузима октаедарске (Ni₂Zr₄) и тетраедарске интерстицијалне позиције, (Zr₄) [93].

7.2.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo

Структурни параметри ZrNi, ZrNiH и ZrNiH₃ (орторомбичне кристалне решетке), коришћени у прорачунима, дати су у табели 8. Оптимизоване структуре добијене су оптимизацијом запремине, параметара решетке и положаја атома (поглавље 6) полазећи од експериментално доступних параметара кристалних решетки ZrNi и ZrNiH₃.

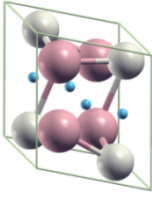
Табела 8. Структурни параметри орторомбичне кристалне решетке ZrNi, ZrNiH и ZrNiH₃

	ZrNi		ZrNiH	ZrNiH ₃		
	тео.	експ. ^a	тео.	тео.	експ. ^b	
Просторна група	<i>Cmcm</i>		<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>		
Тип структуре	BCr		BCr	BCr		
V(Å³)*	34.1	33.4	36.6	40.1	39.8	
a (Å)	3.246	3.271	3.422	3.531	3.53	
b (Å)	10.121	9.931	10.292	10.483	10.48	
c(Å)	4.153	4.107	4.160	4.332	4.3	
Позиција атома	<i>Викофова ознака</i>	<i>Унутрашњи параметри</i>				
Zr (0,y,1/4)	<i>4c</i>	y=0.138	y=0.084	y=0.139	y=0.13	y=0.14
Ni (0,y,1/4)	<i>4c</i>	y=0.419	y=0.360	y=0.421	y=0.43	y=0.43
H (0,y,1/4)	<i>4c</i>			y=0.080	y=0.931	y=0.956
H (0,y,z)	<i>8f</i>				y=0.312 z=0.507	y=0.298 z=0.507

^a [86] ^b [84] *запремина је нормиране по јединици формуле легуре

Повећање запремине кристалне решетке ZrNi при апсорпцији једног и три атома водоника је редом 7.4% и 17,6% ово је у складу са доступним експерименталним резултатима за трихидрид [84]. У циљу испитивања утицаја структуре монохидрида на његову електронску структуру и термодинамичке особине, урађени су и прорачуни коришћењем експерименталних параметара монохидрида триклиничне кристалне решетке [93]. Подаци о овој структури дати су у табели 9.

Табела 9. Структурни параметри триклиничне кристалне решетке ZrNiH

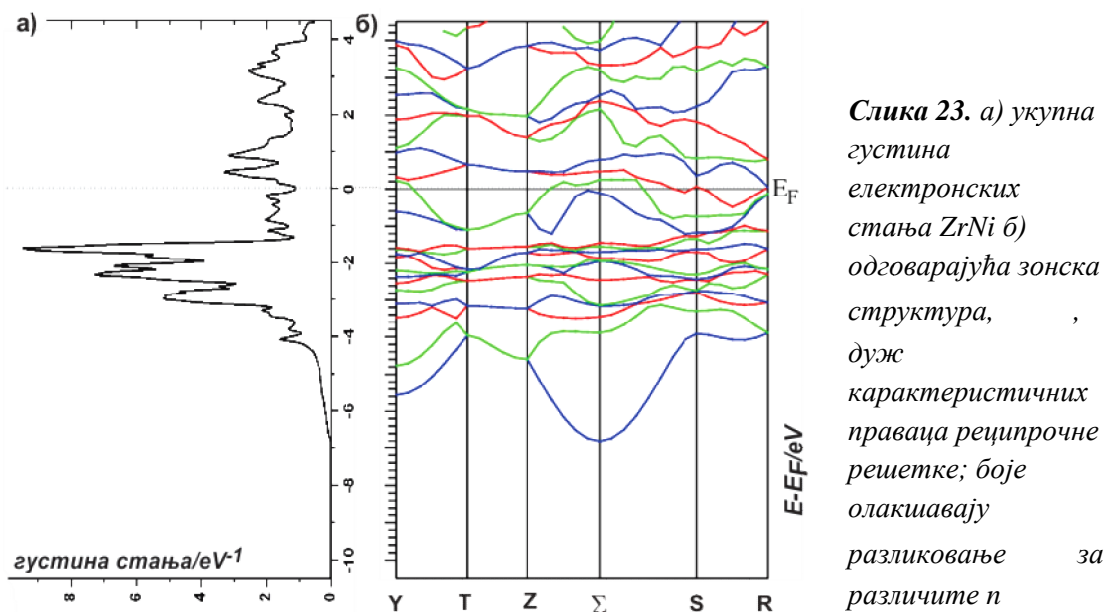
ZrNiH експ. ^a				
Просторна група				
	<i>P-1</i>			
$V(\text{Å}^3)^*$	34.5			
$a(\text{Å})$	5.254			
$b(\text{Å})$	5.370			
$c(\text{Å})$	5.216			
α	101.573			
β	100.633			
γ	100.638			
Позиција атома:	Викофова ознака:	унутрашњи параметри:		
		x	y	z
Zr (x,y,z)	<i>2i</i>	0,219	0,291	0,916
		0,673	0,269	0,464
Ni (x,y,z)	<i>2i</i>	0,119	0,149	0,372
		0,299	0,853	0,051
H (x,y,z)	<i>2i</i>	0,029	0,625	0,782
		0,502	0,491	0,740

^a[93] *запремина је нормиране по јединици формуле легуре

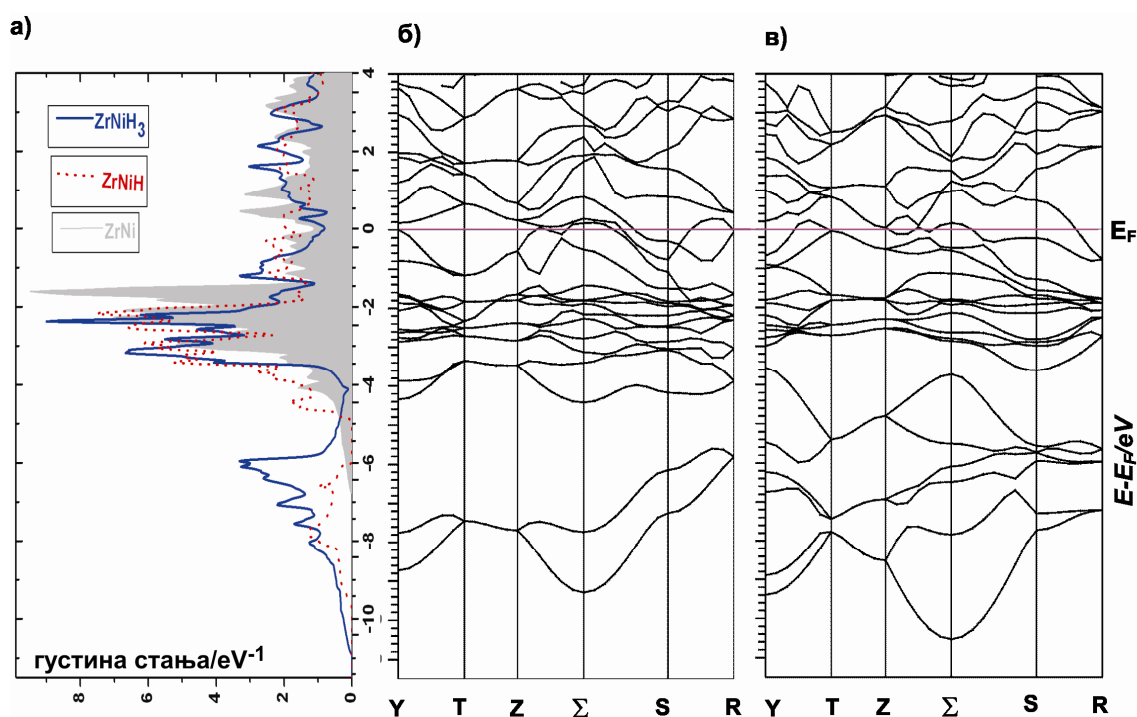
На слици 23 приказана је зонска структура валентних стања ZrNi. Испитивано интерметално једињење је металног карактера; исто важи и за његове хидриде. Поређењем са HfNi и имајући на уму да су у хемијском смислу хафнијум и цирконијум еквивалентни, примећује се да иста кристална структура у случају ових интерметалних једињења води скоро идентичној електронској структури.

Промене у густини електронских стања и зонској структури ZrNi при формирању хидрида приказане су на слици 24. На основу поређења укупне густине електронских стања у ZrNi и одговарајућим хидридима запажа се да долази до појаве стања на дну валентне зоне, на енергијама око -5 до -10 eV испод Фермијевог нивоа. Укупна густина електронских стања на Фермијевом нивоу је 1,11 стања/eV у ZrNi, 2,30 стања/eV у ZrNiH и 1,33 стања/eV у ZrNiH₃.⁸ Знатно већи број електронских стања на E_F у монохидриду орторомбичне кристалне решетке може бити показатељ нестабилности ове структуре.

⁸ густина електронских стања изражена је у свим случајевима по јединици формуле легуре



Заиста, уколико се размотри електронска структура монохидрида триклиничне решетке, који је недавним експериментима идентификован као основно стање хидрида ове стехиометрије, у њему је густина електронских стања на E_F знатно нижа, 1,35 стања/eV.

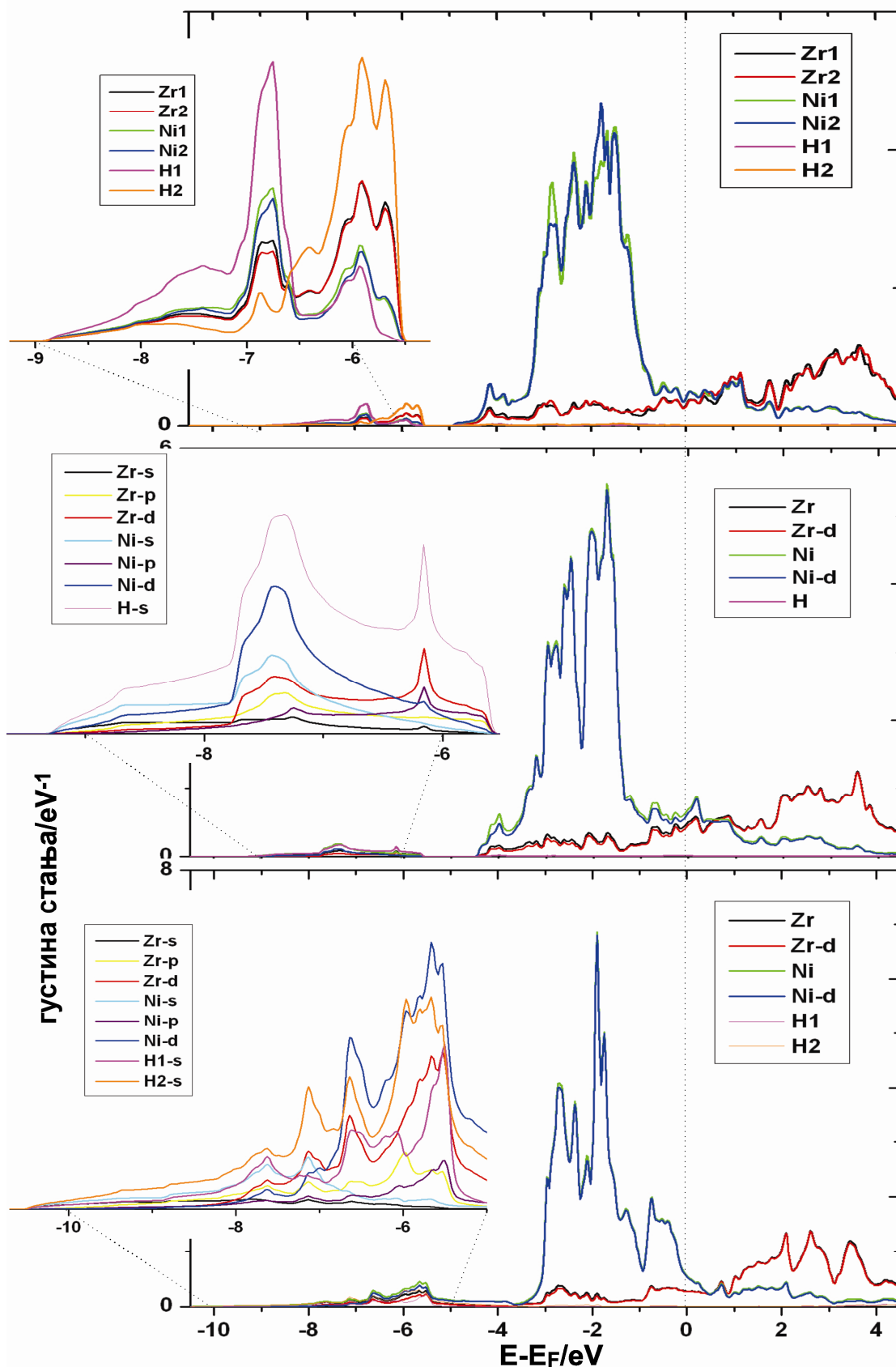


Слика 24. а) Укупне густине електронских стања $ZrNi$, $ZrNiH$ и $ZrNiH_3$ по јединици формуле; зонска структура дуж карактеристичних праваца реципрочне решетке у б) $ZrNiH$ в) $ZrNiH_3$

Зонска структура хидрида $ZrNi$, слика 24, је потпуно аналогна хидридима $HfNi$ - у хидридима су енергије својствених стања кристала померене ка нижим вредностима у односу на чист $ZrNi$, а број попуњених стања је повећан сразмерно броју додатних електрона у јединичној ћелији.

Густина валентних електронских стања $ZrNiH$ триклиничне и орторомбичне кристалне решетке и $ZrNiH_3$ орторомбичне кристалне решетке разложена по доприносима појединих атома и по орбиталним угаоним моментима (парцијална густина стања) представљена је на слици 25. Ni-d стања су локализована углавном испод Фермијевог нивоа, док су Zr-d стања знатно делокализована и обухватају широк опсег енергија, углавном изнад Фермијевог нивоа.

Монохидриди различите кристалне структуре показују сличне особине електронске структуре валентне зоне, а главна разлика је на енергијама s-стања водоника; овај део валентне зоне је посебно наглашен на слици 25, јер управо на тим енергијама долази до интеракције водоника и метала. У монохидриду орторомбичне структуре водоник који је на пирамидалној интерстицијалној позицији (Ni_2Zr_3) интерагује са оба метала, с тим што је интеракција са никлом израженија. Како је већ раније дискутовано у резултатима Хуа и сарадника [93], смањење симетрије кристалне решетке на триклиничну у монохидриду резултује различитим везивањем два нееквивалентна водоникова атома: водоник са окружењем Zr_4 означен је као H2 а водоник са окружењем Ni_2Zr_4 означен је са H1 на слици 25 а). Разлике у локалним уређењима доводе до разлике у енергији између *P-1* и *Стст* фазе, чинећи триклиничну структуру стабилнијом. Густина електронских стања водоника са Ni_2Zr_4 окружењем показује скоро исту расподелу као густина електронских стања водоника са Ni_2Zr_3 окружењем у *Стст* $ZrNiH$; интеракција Ni-d стања и Ni-s стања са водоником лоцираним на овој интерстицијалној позицији је, због локалног окружења, знатно јача. За атом водоника са Zr_4 координацијом постоји јача интеракција са цирконијумом, што је врло слично интеракцији коју запажамо у трихидриду за два еквивалентна водоникова атома на тетраедарским позицијама (њихово окружење је $NiZr_3$). У трихидриду запажамо изражену интеракцију Ni-d стања са стањима водоника и на енергијама ближим Фермијевом нивоу.



Слика 25. Парцијалне густине електронских стања по јединици формуле у а) ZrNiH триклиничне кристалне решетке б) ZrNiH орторомбичне кристалне решетке в) ZrNiH₃

Додатне информације о стабилности различитих хидридних фаза и о термодинамичким особинама уопште добијамо на основу израчунатих укупних енергија, енталпија формирања и кохезионих енергија, представљених у табели 10. Енталпија формирања интерметалног једињења рачуната је у односу на метале конституенте, аналогно једначини (7.1), док су енталпије формирања хидрида рачунате као разлика у енергији хидрида и енергији полазног интерметалног једињења (ZrNi) и молекулског водоника, аналогно једначини (7.2).

Табела 10. Укупна енергија по јединици формуле добијена прорачуном, E , енергија формирања, ΔE^f , и кохезиона енергија, E_c , ZrNi и његових хидрида; експерименталне вредности енталпија формирања доступне у литератури, ΔH^f су такође наведене

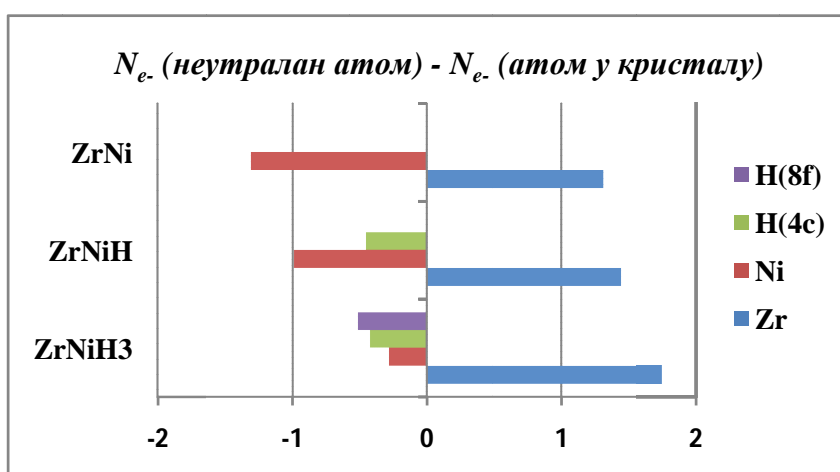
	$E(\text{Ry}^*)$	$\Delta E^f/\text{атом (kJ/mol)}$ хидрид: $\Delta E^f(\text{kJ/molH})$	$\Delta H^f/\text{атом (kJ/mol)}$ хидрид: $\Delta H^f(\text{kJ/molH})$	$E_c/\text{атом (eV)}$
ZrNi	-10240.1854	-55.0	-50.5 ^a	6.40
ZrNiH	-10241.3730	-31.3		5.12
ZrNiH-1	-10241.3889	-52.2		5.19
ZrNiH₃	-10243.7633	-37.9	-38.3 ^b	4.13

^a [111] ^b [109] *1Ry=13.6eV

Ранији теоријски прорачуни су такође наговештавали смањење симетрије монокхидридне фазе, при чему се попуњеност једне тетраедарске интерстицијалне позиције (8f) водоником показала енергијски повољнијом од попуњености пирамидалне позиције (4c) за око 11kJ/molH [102]. Ово показује сличан тренд као и код HfNi - међутим у случају ZrNi опсежна експериментална испитивања су довела до идентификације структурних промена које прате формирање монокхидрида, а које могу бити управо последица веће стабилности 8f интерстицијалне позиције у односу на 4c интерстицијалну позицију у орторомбичној структури. Добијене енергије формирања дају допринос разрешењу ове дилеме потврђујући највећу стабилност монокхидрида триклиничне структуре. Ово је у складу са експериментално опаженим нижим платоом у РСТ криви за формирање монокхидрида (β -фазе) из α -фазе – наиме, како је овај плато на нижем притиску него онај који одговара трансформацији β -фазе у γ -фазу (трихидрид), очекује се да одговара већој енталпији формирања (по апсолутној

вредности). Енергија формирања трихидрида показује одлично слагање са експериментално одређеном енталпијом десорпције водоника из трихидрида, табела 10.

Трансфер наелектрисања у кристалима одређен је коришћењем Бадерове теорије атома у молекулима, прилог 5. На слици 26 представљена су Бадерова наелектрисања – она су једнака разлици израчунатог броја електрона неутралних атома и броја електрона атома у испитиваним кристалима орторомбичне кристалне решетке (дефинисаних по Бадеровој теорији); табела са вредностима дата је у Прилогу 6.



Слика 26. Бадерова наелектрисања нееквивалентних атома у ZrNi, ZrNiH, ZrNiH₃;

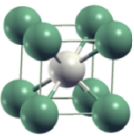
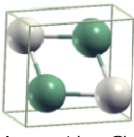
Трансфер наелектрисања је у складу са електронегативношћу елемената (Zr: 1.33 на Паулинговој скали) и у великој мери је еквивалентан трансферу наелектрисања у HfNi, слика 15, што се и очекује с обзиром на хемијску еквивалентност цирконијума и хафнијума и исту кристалну структуру испитиваних интерметалних једињења. И овде се примећује нешто већа концентрација наелектрисања на водонику на 8f интерстицијалној позицији, што је у складу са израчунатом већом стабилношћу монохидрида те структуре.

7.3 TiNi

TiNi је најпознатије интерметално једињење из класе легура које показују ефекат меморије облика.⁹ Високотемпературска фаза (B2-TiNi, аустенит) има кубну кристалну решетку (просторна група $Pm-3m$) а ниско-температурска фаза (B190-TiNi, мартензит) има моноклиничну кристалну решетку (просторна група $P2_1/m$) [174]. Фазни прелаз између ових структура догађа се на температури 320-340K [175]. Реакција мартензит, B190-TiNi фазе са водоником није испитивана експериментално услед бројних проблема: ова фаза је стабилна само на ниским температурама на којима је реакција са водоником и дифузија водоника кроз решетку јако спора; проблем је и синтеза *bulk* TiNi мартензита као и његово уситњавање у прах [150]. Више информација је доступно у литератури о апсорпцији водоника у кубној, B2-TiNi фази; апсорпција водоника у B2-TiNi доводи до тетрагоналне дисторзије кубне фазе и формирања TiNiH и TiNiH_{1.4} (просторна група $I4/mmm$).

7.3.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo

Табела 11. Структурни параметри високотемпературске и нискотемпературске фазе TiNi добијени прорачунима у овој тези (тео.) и доступни у литератури (експ.); позиција атома означена је Викофовом ознаком и унутрашњим параметрима

Просторна група (тип структуре)	Параметри решетке (Å, °)		Позиција атома:			
	тео.	експ. ^a	тео.	експ. ^a	тео.	експ. ^a
B2-TiNi  $Pm-3m$ (CsCl)	a=3.011	a=3.015	$1b$ (1/2,1/2,1/2)		$1a$ (0,0,0)	
B190-TiNi  $P 2_1/m$ (AuCd)	a=4.696 b=4.137 c=2.903 $\beta=98.1$	a=4.646 b=4.108 c=2.898 $\beta=97.7$	$2e$ (x,1/4,z)		$2e$ (x,1/4,z)	
			x=0.278 z=0.429	x=0.216 z=0.418	x=0.034 z=0.827	x=0.037 z=0.675

^a [117]

⁹ енг. shape memory effect

Експериментални подаци о структури обе фазе TiNi као и оптимизовани параметри коришћени у прорачуну електронске структуре дати су у табели 11. Оптимизација структуре урађена је стандардним поступком описаним у детаљима прорачуна (поглавље б).

У табели 12 дати су експериментални подаци о структури TiNiH. У хидридима атоми водоника заузимају октаедарске позиције, са окружењем Ti₄Ni₂ [127].

Табела 12. Експериментално доступни структурни параметри TiNiH и оптимизовани теоријски структурни параметри TiNiH добијени нашим прорачунима

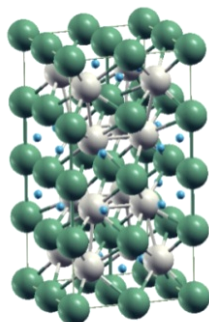
		TiNiH експ. ^a	TiNiH тео.		
Просторна група		<i>I4/mmm</i>			
a(Å)		6.217	6.221		
c(Å)		12.326	12.363		
V(Å³)*		29.8	29.9		
Позиција атома:	Викофова ознака	унутрашњи параметри	попуњеност	унутрашњи параметри	попуњеност
Ti1 (0,0,z)	<i>4e</i>	<i>z=0.267</i>	0.25	<i>z=0.271</i>	0.25
Ti2 (0,1/2,1/4)	<i>4d</i>		0.25		0.25
Ti3 (0,1/2,0)	<i>4c</i>		0.25		0.25
Ti4 (0,0,1/2)	<i>2b</i>		0.125		0.125
Ti5 (0,0,0)	<i>2a</i>		0.125		0.125
Ni (x,x,z)	<i>16m</i>	<i>x=0.219</i> <i>z=0.140</i>	1.0	<i>x=0.211</i> <i>z=0.139</i>	1.0
H1 (0,y,z)	<i>16n</i>	<i>y=0.252</i> <i>z=0.617</i>	0.76	<i>y=0.259</i> <i>z=0.614</i>	1.0
H2 (x,3/4,0)	<i>16l</i>	<i>x=0.796</i>	0.19		0.0

^a [127] *запремина је нормиране по јединици формуле легуре

Потпуна попуњеност 16n октаедарске интерстицијалне позиције водоником води до максималног капацитета од једног атома водоника по јединици формуле. Попуњавање 16l октаедарских позиција водоником након тога није могућа у потпуности због превише кратког растојања између два атома водоника у том случају, па је максимална попуњеност ових позиција 0.5 [127].

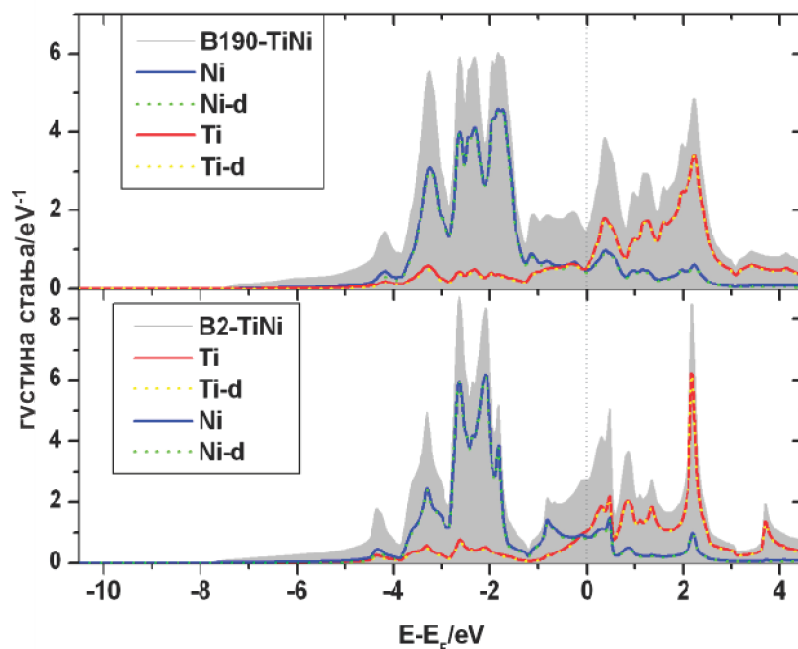
На слици 27 приказана је јединична ћелија кристалне решетке TiNiH добијена са претпоставком потпуне попуњености 16n интерстицијалних позиција, а у табели 12 дати су одговарајући параметри решетке и позиције атома оптимизоване структуре. Оптимизација је урађена полазећи од литературно

доступних експерименталних података такође датих у табели 12.



Слика 27. Јединична ћелија TiNiH-структура коришћена у прорачунима, структурни параметри у табели 12

На слици 28 приказана је густина електронских стања у испитиваним фазама интерметалног једињења TiNi, B2-TiNi и B190-TiNi.

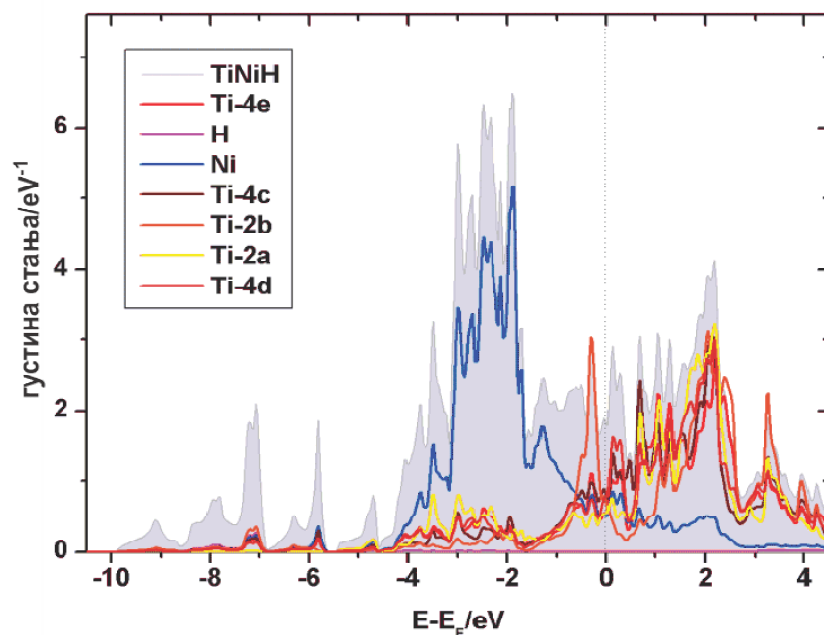


Слика 28. Укупна густина електронских стања и парцијалне густине (по атому и по угаоном моменту, $l=2$) а) нискотемпературске (B190-TiNi); б) високотемпературске фазе TiNi (B2-TiNi)

Нискотемпературска фаза, B190-TiNi, има знатно мањи број електронских стања на Фермијевом нивоу: 1,50 стања/eV у односу на кубну фазу, B2-TiNi: 2,75 стања/eV.¹⁰ Пошто се прорачуни односе на температуру 0K мања стабилност кубне фазе је у складу са очекиваним фазним прелазом до којег долази на вишој температури. Густина електронских стања TiNi разложена на доприносе појединачних метала и доминантног угаоног момента приказана је такође на слици 28. Доминантна стања валентне зоне су d- стања метала и то Ni-d стања испод Фермијевог нивоа и Ti-d стања изнад. На слици 29 дата је укупна густина

¹⁰ по јединици формуле

електронских стања у TiNiH као и доприноси нееквивалентних атома истој.



Слика 29. Укупна густина електронских стања TiNiH и парцијалне густине нееквивалентних атома

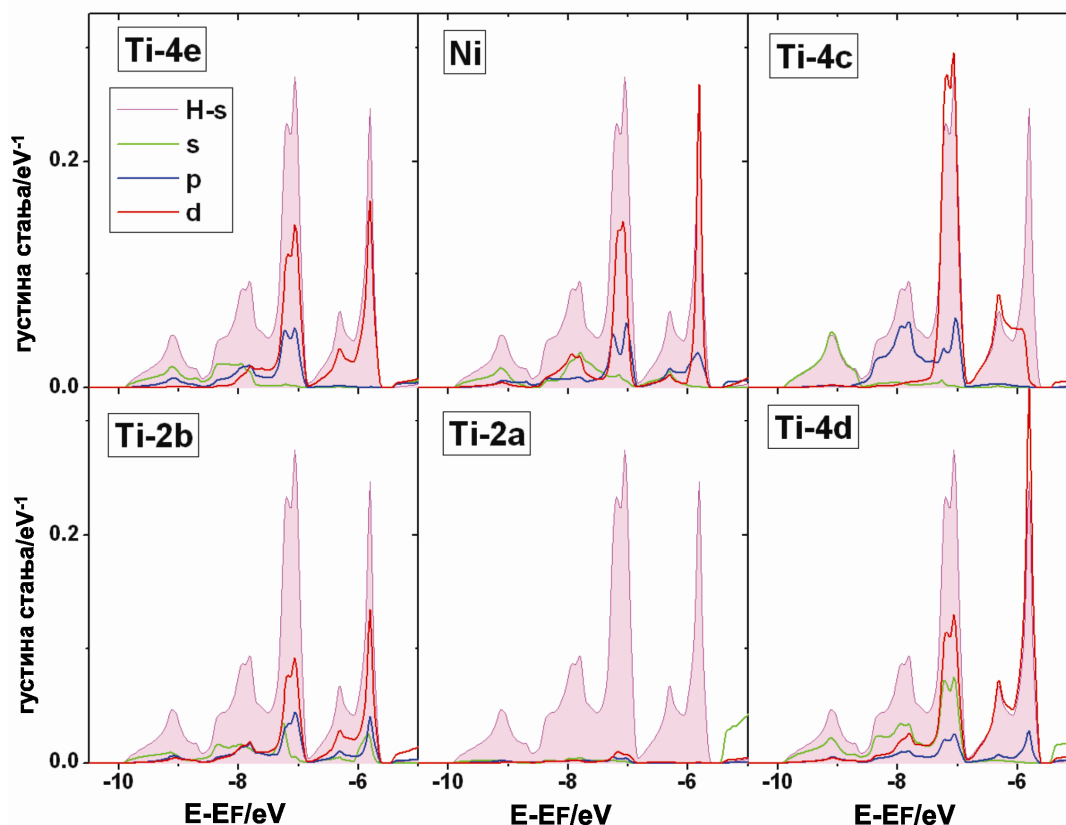
Разликујемо чак пет нееквивалентних позиција титанијума у јединичној ћелији али са становишта електронске структуре нема велике разлике међу њима - највећи допринос титанијума је изнад Фермијевог нивоа, док стања никла остају доминантна испод. Формирање везе са водоником се запажа на енергијама -5 до -10 eV испод Фермијевог нивоа, где је значајан допринос s-стања водоника. На слици 30 разложена је густина електронских стања TiNiH на доприносе нееквивалентних атома и њихових угаоних момената у овом опсегу енергија.

Видимо да у хидриду оба метала интерагују са водоником, и да су на енергијама s-стања водоника доминантна Ni-d и Ti-d стања. Такође, интеракција метала са водоником је одређена и просторним факторима, па тако постоји и значајан допринос s- и p-стања метала у неким случајевима, што је нарочито изражено за Ti на 4c и 4d позицијама.

Трансфер наелектрисања анализиран је применом Бадерове теорије, а резултати су шематски приказани на слици 31, док су вредности Бадерових наелектрисања¹¹ табеларно дате у прилогу 6. По аналогији са другим бинарним једињењима метала 4. групе и никла, трансфер електрона у интерметалном

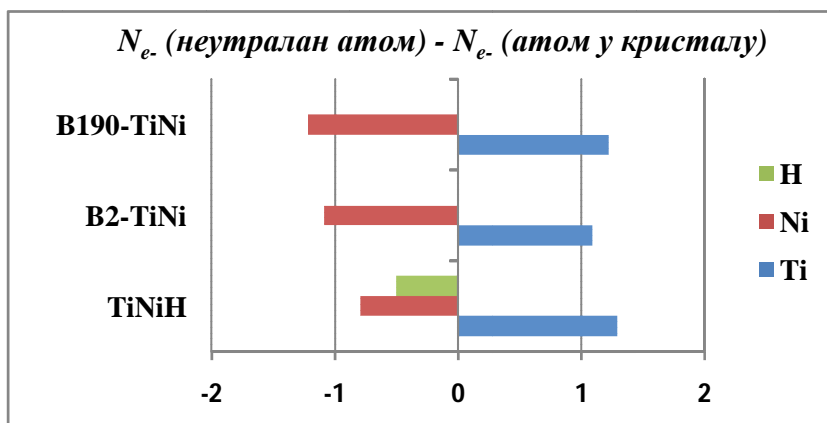
¹¹ једнака разлици израчунатог броја електрона неутралног атома и атома у испитиваним кристалима (дефинисаних по Бадеровој теорији)

једињењу је ка никлу.



Слика 30 Парцијална густина електронских стања нееквивалентних атома у TiNiH ; стања атома водоника дата су у позадини свих графика у циљу поређења са стањима метала; густине стања нееквивалентних атома разложене су по доприносу угаоних момената

Међутим, с обзиром на нешто већу електронегативност титанијума (1.54 по Паулинговој скали) у односу на цирконијум и хафнијум, количина електрона која прелази на никл је мања у TiNi него у ZrNi и HfNi .



Слика 31. Бадерова наелектрисања нееквивалентних атома у TiNi и TiNiH

Такође, поређењем различитих структура TiNi запажа се утицај кристалне структуре на трансфер наелектрисања.

Недостатак информација о хидрирању нискотемпературске фазе B190-TiNi отежава поређење експерименталних резултата са енергијским разликама добијеним у нашем прорачуну: иако су прорачуни урађени за обе фазе TiNi, с обзиром да одговарају температури 0K, кубна фаза је мање стабилна па би и поређење израчунате укупне енергије хидрида са овако добијеном енергијом кубне фазе дало нереално велику енергију формирања хидрида. Из разлога што се фазна трансформација и дешава нешто изнад собне температуре, апроксимативно је могуће израчунати енергију формирања хидрида поређењем са израчунавом енергијом фазе стабилне на 0K (B190-TiNi). Добијене укупне енергије обе фазе TiNi и TiNiH као и други термодинамички параметри, добијени у овој тези и одговарајући литературни подаци, дати су у табели 13. Енергије изолованих атома и метала добијене у прорачунима дате су у прилогу 7.

Табела 13. Укупна енергија по јединици формуле добијена прорачуном, E , енергија формирања, ΔE^f , и кохезиона енергија, E_c , за TiNi и TiNiH; Експерименталне вредности енталпија формирања доступне у литератури, ΔH_f , су такође наведене

	$E(Ry^*)$	$\Delta E^f/\text{атом}(kJ/mol)$ хидрид: $\Delta E^f (kJ/molH)$	$\Delta H^f/\text{атом}(kJ/mol)$ хидрид: $\Delta H^f(kJ/molH)$	$E_c/\text{атом}$ (eV)
B190-TiNi	-4749.3644	-39.2	-33.9 ^a	6.31
TiNi-B2	-4749.3031	+1.0	-	5.89
TiNiH	-4750.5583	-39.6**	-30.0 ^b	5.08

^a $[111]^\delta [134]^*IRy=13.6eV$ **у односу на B190-TiNi

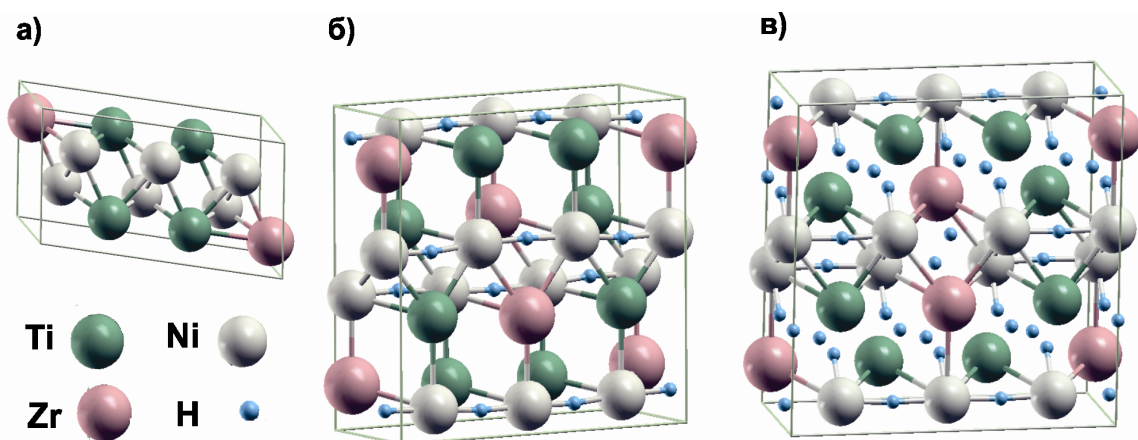
Добијена енергија формирања монохидрида (израчуната по аналогiji са једначином (7.2)) показује задовољавајуће слагање са експерименталном вредношћу енталпије хидрирања. Кохезионе енергије (израчунате по аналогiji са једначином (7.3)) такође показују смањење стабилности интерметалног једињења TiNi при формирању хидрида, што је заједничка карактеристика свих овде испитиваних металних легура. Додатна експериментална испитивања су неопходна да би се утврдила структура хидрида који би био формиран хидрирањем B190-TiNi и постоји могућност да би структура била различита од овде коришћене, па би самим тим и особине хидрида биле измењене. Као

допринос овом испитивању урађени су, по аналогји са хидридом мартензит $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36}\text{Ni}$ ¹², прорачуни електронске структуре TiNiH орторомбичне кристалне решетке. На основу добијене укупне енергије јединице формуле оптимизоване структуре орторомбичног монохидрида (-4750.5369Ry) закључујемо да би овакав хидрид био мање стабилан од овде разматраног тетрагоналног хидрида за 28.1kJ/mol и да стоге хидрирање мартензит фазе TiNi највероватније не би довело до формирања хидрида такве структуре.

¹² поглавље 7.4.

7.4 $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36}\text{Ni}$

Делимична замена атома титанијума атомима цирконијума показала се као добар начин стабилизације мартензит TiNi фазе (B2-TiNi) на вишим температурама. Тако су Куевас и сарадници испитивали легуре састава $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36}\text{Ni}$ чија кристална решетка има моноклиничну симетрију (аналогно структури B190-TiNi) и њихову реакцију са деутеријумом [117]. Показало се да ова легура формира хидриде орторомбичне кристалне решетке структуре аналогне структури ZrNi хидрида: β -хидрид је монохидрид са водоником на 4с интерстицијалној позицији (као у HfNiH), док је γ - хидрид нестехиометријски хидрид у којем водоник заузима две нееквивалентне интерстицијалне позиције: 8f позиције су потпуно попуњене а 4с позиције само делимично. На слици 32 приказане су јединичне ћелије $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36}\text{Ni}$ мартензит структуре и одговарајућих хидрида (са претпоставком попуњености интерстицијалних позиција по табели 14) [150].



Слика 32. Јединичне ћелије кристалне решетке; а) мартензит $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36}\text{Ni}$; б) одговарајућег β -хидрида; в) одговарајућег γ -хидрида;

7.4.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo

У табели 14 дати су експериментално одређени структурни параметри $\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{Ni}$ мартензита (у даљем тексту обележен са $\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{Ni-m}$) и одговарајућих деутерида [150] као и оптимизовани теоријски параметри структура коришћених у нашем прорачуну. Структура γ -хидрида је оптимизована са претпоставком апсорпције 3 атома водоника по јединичној ћелији, а

оптимизација запремине, параметара решетке и унутрашњих параметара урађена је по стандардној процедури описаној у детаљима прорачуна (поглавље 6).

Табела 14. Експериментално одређени структурни параметри $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ и одговарајућих хидрида и оптимизовани структурни параметри $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ и одговарајућих хидрида добијени прорачунима у овој тези

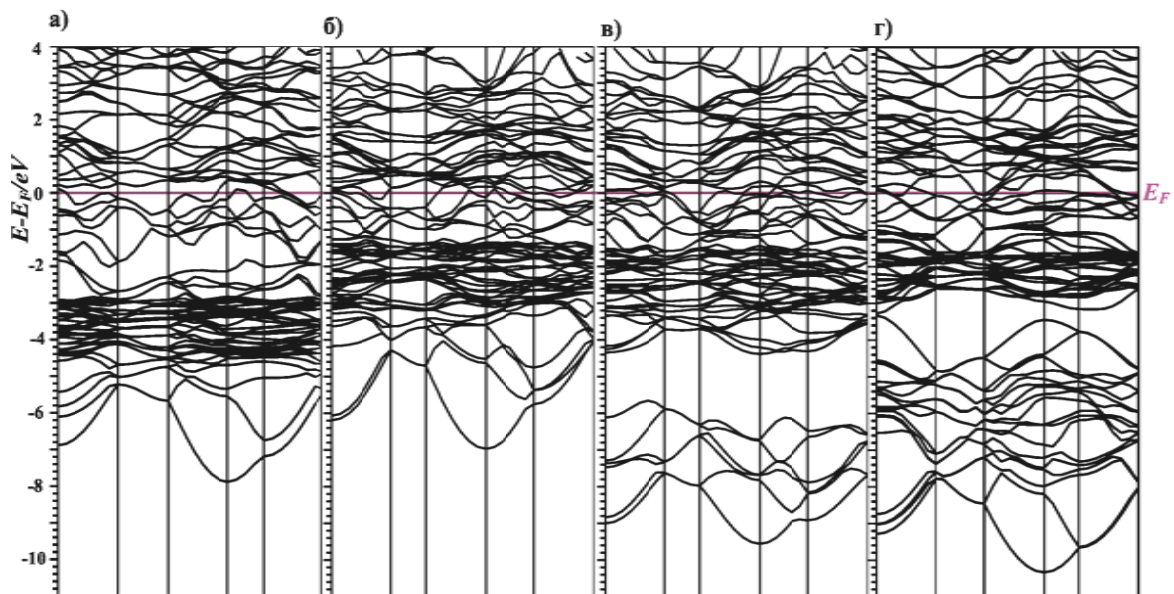
	$Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ -m		$Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ -o	$Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH$		$Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH_3$	
	тео.	експ. ^a	тео.	тео.	експ.** ^a	тео.	експ.** ^a
Прост. група	$P 2_1/m$		$Cmcm$	$Cmcm$		$Cmcm$	
a(Å)	3.053	3.057	3.077	3.359	3.160	3.351	3.241
b(Å)	4.091	4.093	9.729	9.675	9.901	10.383	10.286
c(Å)	4.889	4.887	4.059	4.078	4.008	4.331	4.224
β(°)	102.0	103.17					
V(Å³)*	29.9	29.7	27.1	33.1	31.4	37.7	35.2 36.2***
Позиција атома: Викофова ознака и унутрашњи параметри							
Ti	$2e(x,0,z)$		$4c(0,y,1/4)$	$4c(0,y,1/4)$		$4c(0,y,1/4)$	
x	0.309	0.389					
y			0.143	0.142	0.148	0.142	0.144
z	0.220	0.213					
Zr	$2e(x,0,z)$		$4c(0,y,1/4)$	$4c(0,y,1/4)$		$4c(0,y,1/4)$	
x	0.309	0.389					
y			0.143	0.142	0.148	0.142	0.144
z	0.220	0.213					
Ni	$2e(x,0,z)$		$4c(0,y,1/4)$	$4c(0,y,1/4)$		$4c(0,y,1/4)$	
x	0.040	0.057					
y			0.420	0.426	0.427	0.430	0.432
z	0.776	0.669					
H1				$4c(0,y,1/4)$		$4c(0,y,1/4)$	
				0.91	0.787	0.931	0.932
H2						$8f(0,y,z)$	
y						0.317	0.311
z						0.512	0.503

^a [117]*запремина је нормирана по јединици формуле легуре; **експерименти рађени на деутеридима за попуњености блиске теоријским; *** запремина за трихидрид

Такође, прорачуни су урађени за фиктивну легуру $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ структуре аналогне структури хидрида (орторомбична кристална решетка, у даљем тексту обележена са $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-o$, табела 14) као и за исту легуру са параметрима решетке који одговарају монохидриду, у циљу праћења процеса промене запремине и формирања хидрида одвојено ($Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-v$).

У односу на аналогни В190-TiNi нађено је да су основни ефекти супституције повећање запремине јединичне ћелије и повећање моноклиничне дисторзије (промена угла β са 97.781° на 103.751°), при чему је промена у параметрима решетке анизотропна - a и c расту док се b смањује [117]. Оптимизовани параметри решетке добијени прорачунима за $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-m$ су нешто већи од експериментално добијених: формирање монохидрида води до повећања запремине јединичне ћелије за 10.7% према прорачунима (5.2% експериментално [150]).

На слици 33 приказана је зонска структура $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$, $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH$ и $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH_3$ орторомбичне кристалне решетке (и зонска структура $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ са параметара решетке истим као у монохидриду, $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH$, да би се искључио ефекат промене запремине).

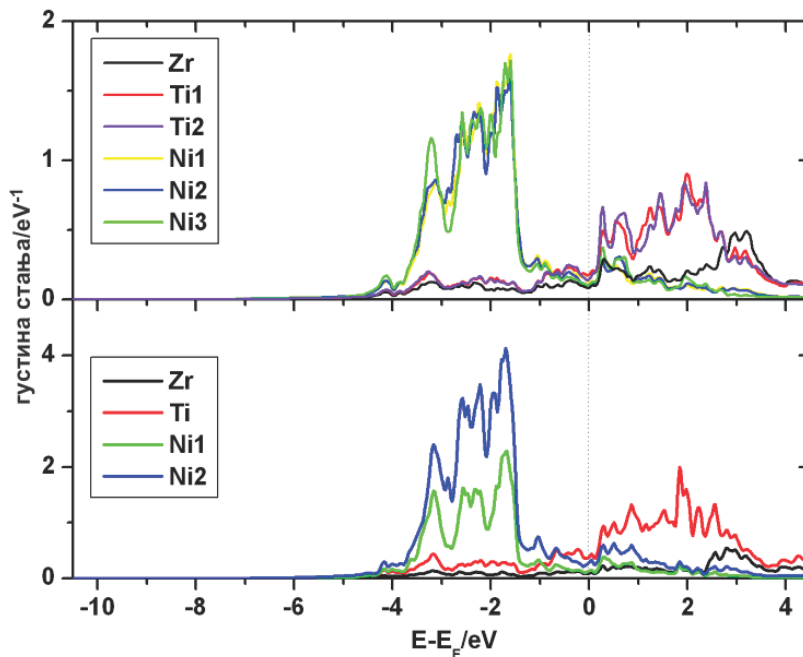


Слика 33. Зонска структура валентне зоне а) $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$; б) $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ увећане запремине (запремине једнаке запремини монохидрида); в) $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH$; г) $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH_3$; дуж карактеристичних праваца реципрочне решетке

Сва испитивана једињења имају метални карактер. Запажамо очекивану аналогију електронске структуре са $ZrNi$ и $HfNi$ и исте карактеристичне ефекте формирања хидрида (због прорачуна који су рађени за суперћелију, слика 32, већи број *band*-ова је присутан у валентној зони).

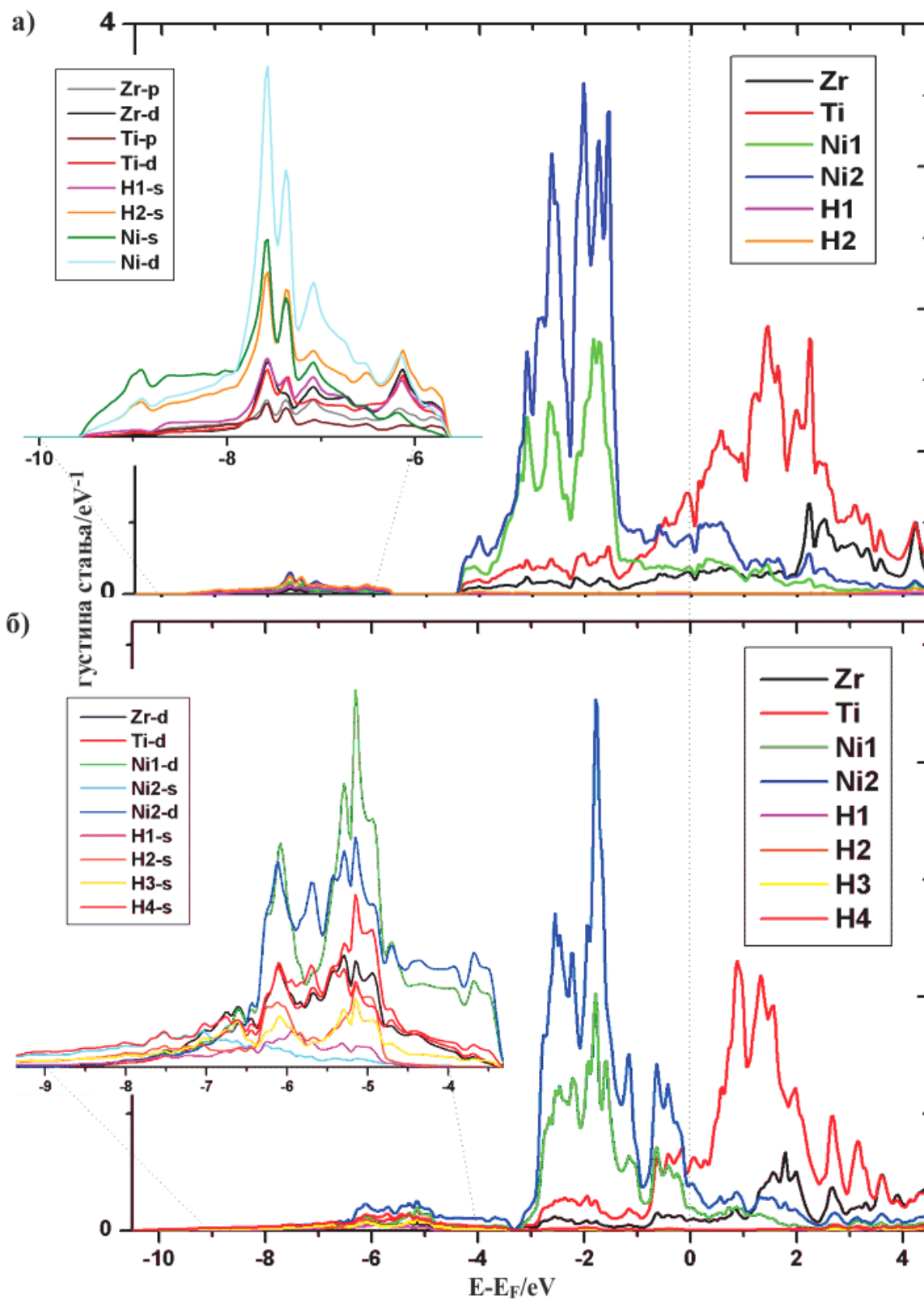
На слици 34 дата је густина електронских стања нееквивалентних атома у $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-m$ и $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-o$. Осим мале разлике у броју стања на појединим енергијама за нееквивалентне атоме исте врсте може се сматрати да је

електронска густина у оба случаја иста. Ni-d стања су локализована углавном испод Фермијевог нивоа, док су стања метала 4. групе знатно делокализована и обухватају широк опсег енергија, углавном изнад Фермијевог нивоа. У случају стабилније, мартензит, фазе Фермијев минимум пада у локални минимум густине стања. ($g(E_F)=1,43$ стања/eV за *Стст* и $g(E_F)=1,23$ стања/eV за *P2₁/m*).



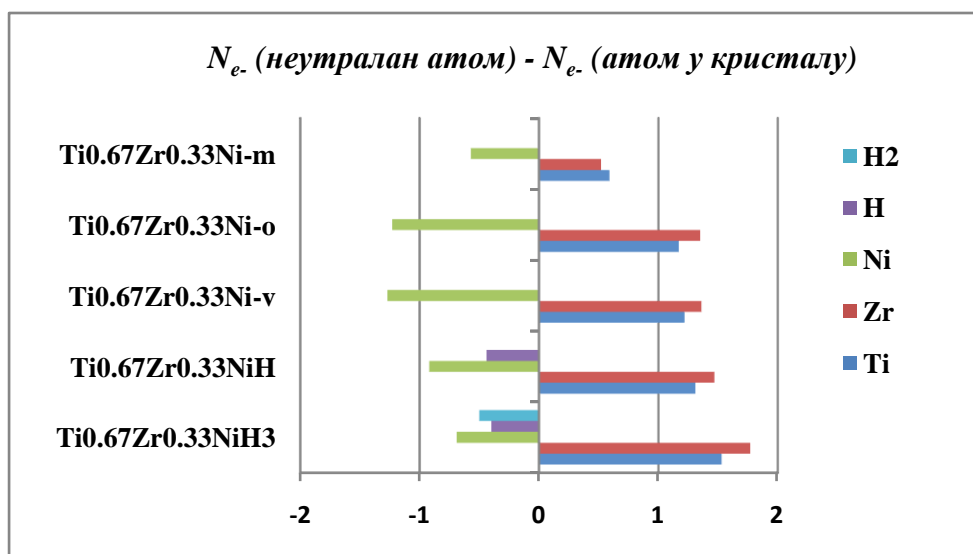
*Слика 34. Доприноси нееквивалентних атома густини електронских стања валентне зоне у а) мартензит $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ ($P2_1/m$) б) $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ орторомбичне (*Стст*) структуре*

На слици 35 приказане су густине валентних електронских стања $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH$ и $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH_3$ разложене по доприносима појединих атома и орбиталних угаоних момената (парцијалне густине стања). На основу поређења укупне густине електронских стања у хидридима и полазним легурама запажа се да формирање хидрида и овде доводи до појаве стања на дну валентне зоне. У случају монохидрида ова стања су на енергијама око -5.5 до -9.5 eV испод Фермијевог нивоа а у случају трихидрида на енергијама -3.5 до -10 eV што у оба случаја одговара енергијама s- стања водоника у хидридима. У монохидриду је доминантна интеракција водоника са d- стањима никла, s- стањима никла и d- стањима метала, док у трихидриду долази до велике енергијске дисперзије електронских стања водоника и метала, али доминантан утицај у интеракцији и даље имају стања никла. Ово има утицаја и на електронску структуру легуре у околини Фермијевог нивоа и повећава стабилност трихидрида ($g(E_F)=2,17$ стања/eV у монохидриду и $g(E_F)=1,78$ стања/eV у трихидриду).



Слика 35. Парцијалне густине електронских стања по јединици формуле у а) $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH$; б) $Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH_3$

На слици 36 дата су добијена Бадерова наелектрисања¹³ атома легура и хидрида, а табела са вредностима је дата у прилогу 6.



Слика 36. Бадерова наелектрисања нееквивалентних атома у $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ мартензит структуре, хипотетичкој орторомбичној легури оптимизоване и увећане запремине и одговарајућим хидридима

Видимо да промена кристалне структуре у великој мери утиче на прерасподелу наелектрисања у $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ а повећање запремине врло мало. У свим случајевима, наелектрисање са Zr и Ti одлази на Ni. За разлику од легура орторомбичне структуре где је трансфер наелектрисања у складу са електронегативношћу елемената, у легури моноклиничне структуре, вероватно услед геометријских фактора, је израженија интеракција никла са титанијумом. Формирање хидрида доводи до промена прерасподеле наелектрисања, тако што сви метали губе електроне у корист водоника. Уочавамо и малу разлику у количини наелектрисања које водоник добија на 4с и 8f интерстицијалним позицијама.

Израчунате енергије формирања интерметалног једињења $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ и одговарајућег монохидрида и трихидрида (по аналогији са једначинама 7.1 и 7.2) дате су у табели 15, а експериментални подаци за ова, тек недавно синтетизована интерметална једињења, нису доступни.

¹³ једнака разлици израчунатог броја електрона неутралних атома и броја електрона атома у испитиваним кристалима (дефинисаних по Бадеровој теорији, прилог 5)

Табела 15. Термодинамички параметри $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$, хипотетичких структура орторомбичне легуре, $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-o$, повећане запремине, $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-v$ и хидрида, добијени прорачунима у овој тези; укупна енергија, E , енергија формирања, ΔE^f и кохезиона енергија, E_c

	E (Ry*)	ΔE^f /атом(kJ/mol) хидрид: ΔE^f (kJ/molH)	E_c /атом (eV)
$Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-m$	-6579.6398	-45.6	6.35
$Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-o$	-6579.6352	-42.6	6.32
$Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-v$	-6579.6280	-37.9	6.27
$Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni H$	-6580.8144	-14.2	5.02
$Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni H_3$	-6583.1988	-29.6	4.06

*1Ry=13.6eV

Уколико упоредимо енергију формирања овде испитиваног трихидрида са енергијом формирања $HfNiH_3$ и $ZrNiH_3$ можемо да изолујемо утицај супституције различитих метала 4. периоде у изоструктурним металним хидридима и закључимо да титанијум има највећи утицај на дестабилизацију хидрида.

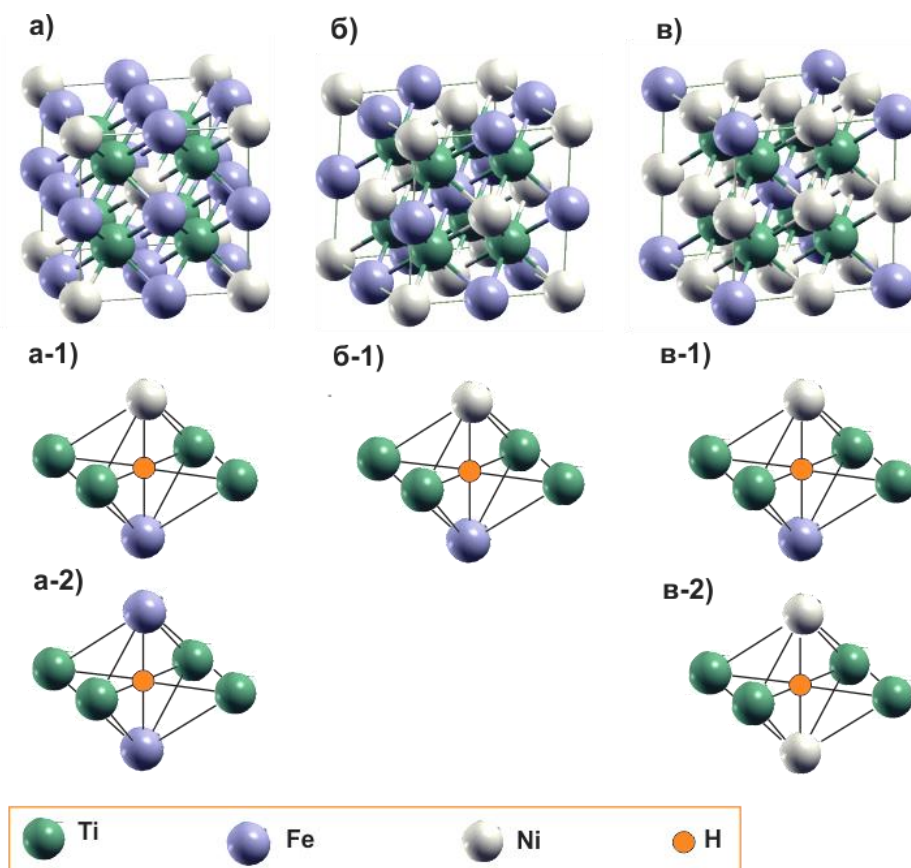
7.5 $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0 - 0.75$)

Интерметално једињење TiFe је једно од првих интерметалних једињења испитиваних у циљу складиштења водоника. Има кубну кристалну решетку CsCl типа ($B2$ структура, просторна група $Pm\bar{3}m$) [160]. Парцијалном субституцијом гвожђа неким другим прелазним металом добијају се терцијарни чврсти раствори који најчешће задржавају структуру полазног интерметалног једињења. На основу ранијих експерименталних испитивања познато је да хидрирање TiFe (исто важи за аналогне легуре) доводи до формирања различитих хидридних фаза, TiFeH_x , у којима водоник заузима октаедарске интерстицијалне позиције: при малим концентрацијама водоника формира се α -хидрид, структуре непромењене у односу на полазну легуру; β -хидридна фаза има орторомбичну кристалну решетку ($x=1.4$) док γ -хидрид има моноклиничну кристалну решетку ($x=2.0$) [121].

7.5.1 Прорачуни методом FP-(L)APW+lo

У овој тези испитиван је утицај супституције гвожђа никлом на карактеристике од интереса за складиштење водоника у TiFe . Прорачуни су урађени са претпоставком кубне структуре хидрида (структура α -хидрида), па је у овој апроксимацији, са циљем испитивања утицаја различитих метала на електронску структуру легура и хидрида, занемарен утицај промене кристалне структуре при апсорпцији водоника. Да би се моделовала супституција гвожђа никлом, направљене су суперћелије легура $\text{TiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$, $\text{TiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ и $\text{TiFe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$. Свака суперћелија састоји се од осам јединичних ћелија TiFe ($2 \times 2 \times 2$); у њима је део атома гвожђа замењен атомима никла на начин који обезбеђује највећу симетрију тако добијене структуре. Ове суперћелије приказане су на слици 37 и сматране су за јединичне ћелије испитиваних легура у прорачунима.

Хидриди су добијани постављањем атома водоника на октаедарске интерстицијалне позиције, а узимајући у обзир ефикасност прорачуна усвојене су структуре са полупопуњеним октаедарским T_4M_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) позицијама; резултујући садржај водоника у свим испитиваним хидридима је $\text{H/M} = 0.75$.



Слика 37. Суперћелије којима је моделован систем *Ti-Fe-Ni*; а) $TiFe_{0.75}Ni_{0.25}$ а-1) и а-2) различите координације око атома водоника у хидриду; б) $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ б-1) прва координациона сфера око атома водоника; в) $TiFe_{0.25}Ni_{0.75}$ в-1) и в-2) различите координације око атома водоника у хидриду

Пошто у $TiFe_{0.75}Ni_{0.25}$ и $TiFe_{0.25}Ni_{0.75}$ суперћелијама, коришћеним у прорачунима, све октаедарске интерстицијалне позиције нису еквивалентне као у $TiFe$, попуњавање истих је могуће урадити на више начина – из тог разлога су урађени прорачуни за обе могућности које се разликују по првој координационој сфери око атома водоника, што је такође приказано на слици 37.

Полазећи од експериментално доступних структурних параметара, табела 16, оптимизована је запремина свих испитиваних система. Теоријски параметри решетке добијени FP-(L)APW+lo прорачунима у овој тези, дати у табели 16, оптимизовани су на начин описан у поглављу 6 и показују одлично слагање са експерименталним вредностима доступним у литератури; повећање садржаја никла у легури води (линеарном) повећању запремине саме легуре. Очекивано, запремина хидрида је већа у односу на запремину полазне легуре, и то за 16-18%

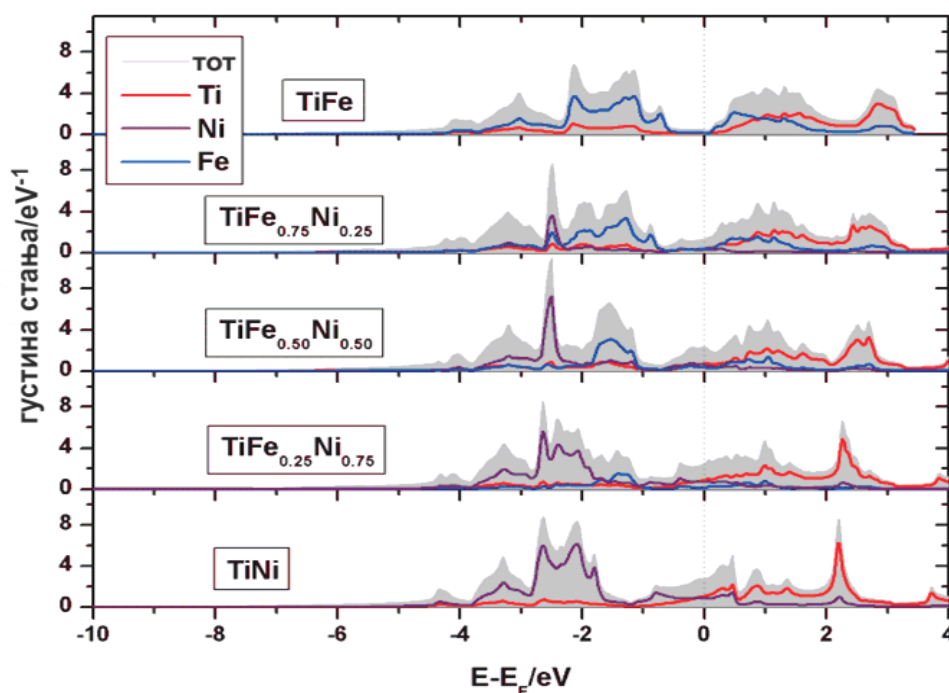
по јединици формуле уз претпоставку апсорпције 1.5 атома водоника без промене кристалне структуре.

Табела 16. Експериментално одређени структурни параметри и оптимизовани структурни параметри $TiFe_{1-x}Ni_x$ легуре и одговарајућих хидрида добијени прорачунима у овој тези

	Просторна група	Тип структуре	$a_{тео}(\text{\AA})$	$a_{екс}(\text{\AA})$	$E_c / \text{атом}(eV)$
TiFe	<i>Pm-3m</i>	CsCl	2.955	2.977 ^a 2.979 ^b	6.41
TiFe_{0.75}Ni_{0.25}	<i>Im-3m</i>		2.973	2.988 ^a	6.35
TiFe_{0.75}Ni_{0.25}H_{1.5}	<i>Im-3m</i>		3.142 *	3.012 ^a	4.55*
TiFe_{0.50}Ni_{0.50}	<i>Fm-3m</i>		2.984	2.998 ^a	6.32
TiFe_{0.50}Ni_{0.50}H_{1.5}	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.141		4.58
TiFe_{0.25}Ni_{0.75}	<i>Im-3m</i>		3.004	3.01 ^a	6.29
TiFe_{0.25}Ni_{0.75}H_{1.5}	<i>Im-3m</i>		3.158*		4.85*
TiNi	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.10	3.018 ^a	5.89

^a [162] ^b [176] *средња вредност добијена из оптимизованих структура 1. и 2. хидрида

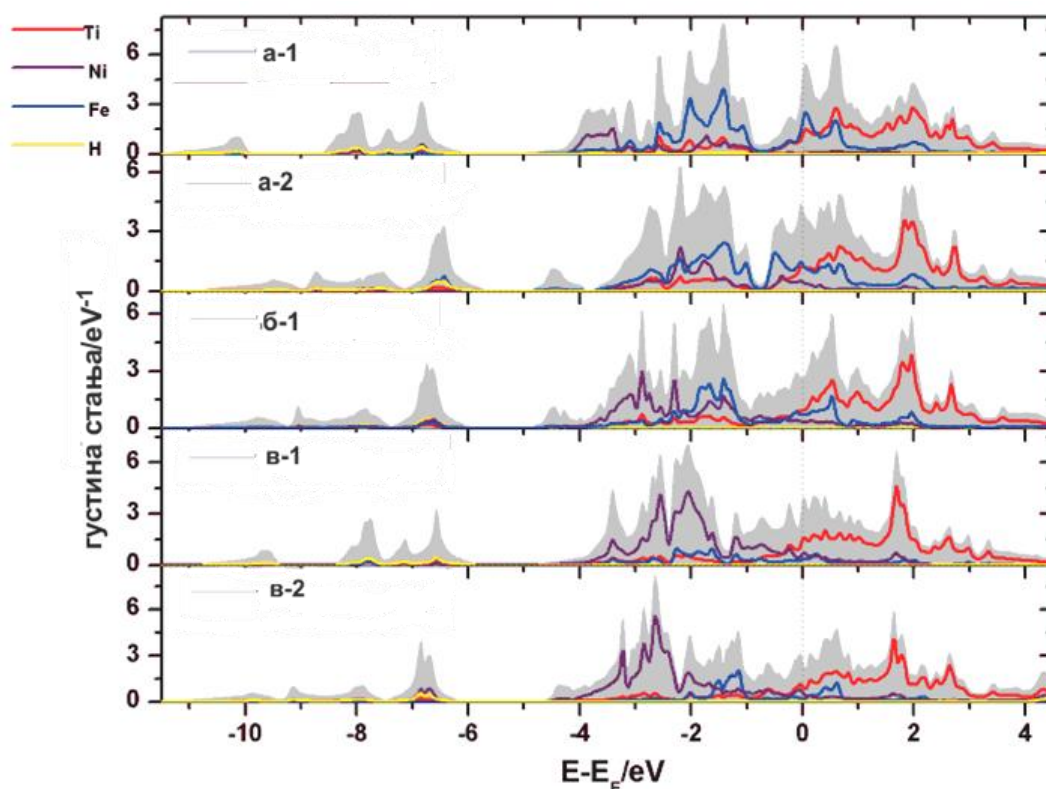
Прерачунато по атому водоника, очекивало би се да хидрид има за 10.7-12% већу запремину.



Слика 38. Укупна густина електронских стања јединице формуле легуре $TiFe_{1-x}Ni_x$ и доприноси појединих атома (електронска густина стања гвожђа и никла нормирана је у складу са уделом метала у јединичној ћелији кристалне структуре)

На слици 38 дата је укупна густина електронских стања у легурама $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) као и доприноси појединих атома. Највећи допринос електронској структури валентне зоне дају d- стања метала; стања титанијума су углавном изнад Фермијевог нивоа а стања никла углавном испод, док су стања гвожђа значајно заступљена у обе области. Са повећањем садржаја никла у легури долази до промене укупне електронске структуре и Фермијев ниво више не пада у област минималне густине стања као што је случај у TiFe ($g(E_F)=0.42$ стања/eV)¹⁴; број стања на Фермијевом нивоу постепено расте при супституцији гвожђа никлом и у TiNi је $g(E_F)=2.76$ стања/eV.

На слици 39 приказана је укупна густина електронских стања у хидридима $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{H}_{1.5}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$); приказана је израчуната густина електронских стања за обе структуре хидрида легура $\text{TiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ и $\text{TiFe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ обележене на слици 37 са 1. и 2.

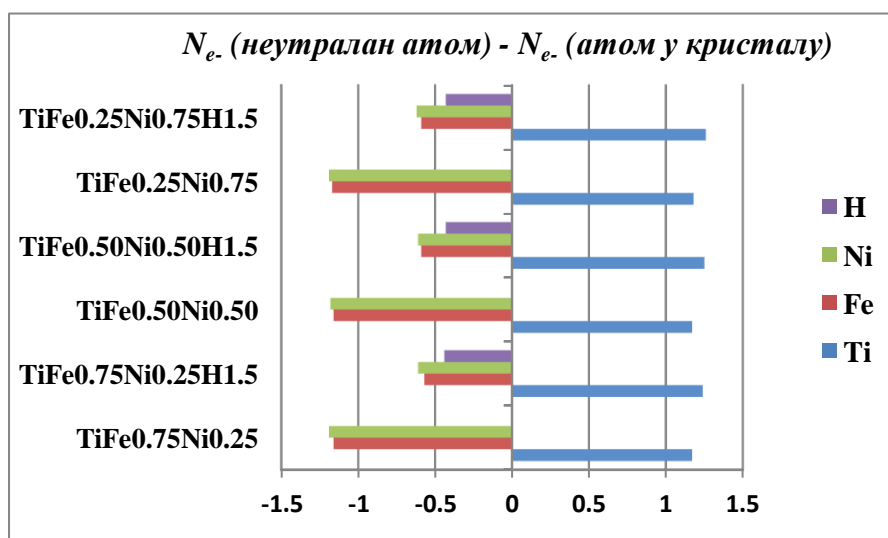


Слика 39. Укупна густина електронских стања јединице формуле хидрида $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{H}_{1.5}$ и доприноси појединих атома (електронска густина стања гвожђа и никла нормирана је у складу са уделом метала у јединичној ћелији кристалне структуре); $x = 0.25$ (a-1 и a-2), $x=0.50$ (б-1) и $x=0.75$ (в-1 и в-2) ознаке у складу са сликом 37

¹⁴ густина електронских стања изражена је по јединици формуле легуре

Формирање хидрида и у овом случају доводи до појаве карактеристичних електронских стања на енергијама -6 до -11eV испод Фермијевог нивоа. У овој области разликујемо стања водоника као и стања свих метала који чине легуру-доминантна су d- стања метала али има удела и s- и p- стања свих метала. Поређењем са електронском структуром чистих легура видимо да у хидридима значајно расте број електронских стања на Фермијевој нивоу - ово је нарочито изражено у случају $\text{TiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ где је густина стања у хидриду просечно $g(E_F)=4,18$ стања/eV што је чак десет пута више него у легури пре формирања хидрида и може да указује на нестабилност саме структуре. С друге стране, у легури са највећим уделом никла, $\text{TiFe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$, повећање броја стања на E_F је најмање, са $g(E_F)=2,48$ стања/eV на $g(E_F)=2,84$ стања/eV; ово би могао да буде показатељ повећане стабилности α -хидрида и формирање β -хидрида се очекује при већим концентрацијама водоника у легурама у којима је удео никла повећан.

Анализа трансфера наелектрисања урађена је применом Бадерове теорије атома у молекулу; израчуната Бадерова наелектрисања¹⁵ атома дата су на слици 40, а табела са вредностима у прилогу 6. На основу добијених резултата закључујемо да је и у овом случају трансфер наелектрисања у складу са електронегативношћу самих елемената, па титанијум има позитивно Бадерово наелектрисање у свим легурама а никл и гвожђе негативно. При томе, титанијум је нешто позитивнији у легурама са већим уделом никла.



Слика 40.
Бадерова наелектрисања нееквивалентних атома у $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ легурама и одговарајућим хидридима

¹⁵ једнака разлици израчунатог броја електрона неутралних атома и броја електрона атома у испитиваним кристалима (дефинисаних по Бадеровој теорији, прилог 5)

У хидридима долази до прерасподеле негативног наелектрисања између никла, гвожђа и водоника; у испитиваним случајевима супституција гвожђа никлом незнатно утиче на Бадерово наелектрисање атома водоника, тј. може се сматрати да водоник на датим интерстицијалним позицијама има негативно наелектрисање (око $-0.45e^{16}$) независно од хемијског окружења.

Из прорачуна електронске структуре могуће је добити и параметре Месбауерових спектра [177]. Изомерни помак рачуна се поређењем електронске густине на месту језгра¹⁷ у испитиваном узорку, ρ_0^{y3} , и електронске густине на месту језгра у референтном узорку (αFe), $\rho_0^{\text{peф}}$:

$$\delta = \alpha(\rho_0^{y3} - \rho_0^{\text{peф}}), \quad \alpha = -0.270 \text{ mm/s} \quad (7.4)$$

Електронска структура модела испитиваних легура и хидрида, приказаних на слици 37, добијена је FP-(L)APW+lo прорачунима у овој тези и била је основ за одређивање параметара Месбауерових спектра и помоћ при анализи експериментално снимљеног спектра. Добијени теоријски Месбауерови параметри дати су у табели 17.

Табела 17. Параметри Месбауеровог спектра легура $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) добијени прорачунима у овој тези: изомерни помак, δ , и квадруполно цепање, $\Delta(1/3V_{zz})$ и вредности добијене прорачуном коришћене за њихово одређивање: густина електронских стања на месту језгра гвожђа, градијент електричног поља, V_{zz} .

	ρ_0 (bohr ⁻²)	δ (mm/s)	V_{zz} (*10 ²¹ V/m ²)	Δ (mm/s)
αFe	15309,7869	0		
$\text{TiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	15310,6000	-0.219	0.95	0.317
$\text{TiFe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$	15310,8527	-0.287		
$\text{TiFe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$	1530,9335	-0.310		
$\text{TiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{H}_{1.5}$	15309,5008	+0.286	-7.87	-2.63
$\text{TiFe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{H}_{1.5}$	15309,5659	+0.060		
$\text{TiFe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$	15309,5991	+0.051		

Вредност градијента електричног поља било је могуће добити прорачуном само у случају $\text{TiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ због наметнуте симетрије кристалних решетке и кубне

¹⁶ $e=1.6*10^{-19}\text{C}$, јединично наелектрисање

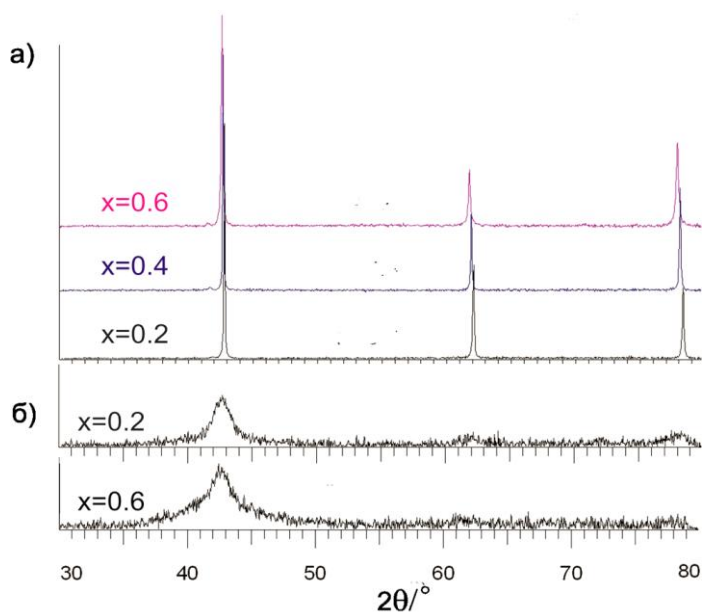
¹⁷ на растојању $r = 0.00005\text{bohr}$

тачкасте групе симетрије атома гвожђа у осталим случајевима. Квадруполно цепање добијено је на основу израчунатог градијента електричног поља¹⁸, а чак и овај један пример показује да ће доћи до квадруполног цепања у испитиваним легурама. Очекује се померање изомерног помака ка позитивнијим вредностима, тј. смањење електронске густине на месту апсорбера - језгра гвожђа, са апсорпцијом водоника. Такође се очекује и повећање квадруполног цепања и слично понашање је примећено за хидриде великог броја легура гвожђа. Ово се објашњава трансфером наелектрисања са гвожђа на водоник [178], а то је у складу са овде израчунатим Бадеровим наелектрисањима, слика 40, и разматраном густином електронских стања у хидридима где, у формирању везе са водоником, постоји допринос s- и p-стања гвожђа.

7.5.2 Експериментално испитивање

Кристалне легуре $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.2, 0.4$ и 0.6) добијене су топљењем елементарних метала, док су мљењем кристалних легура у планетарном млину добијене аморфне легуре истог састава, поглавље 5.1. На слици 41 дати су дифрактограми за испитиване $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.2, 0.4$ и 0.6) легуре, кристалне и аморфне. Кристални узорци су монофазни, у складу са потпуном растворљивошћу никла у TiFe и B2 фаза одговара запремински центрираној кубној решетки.

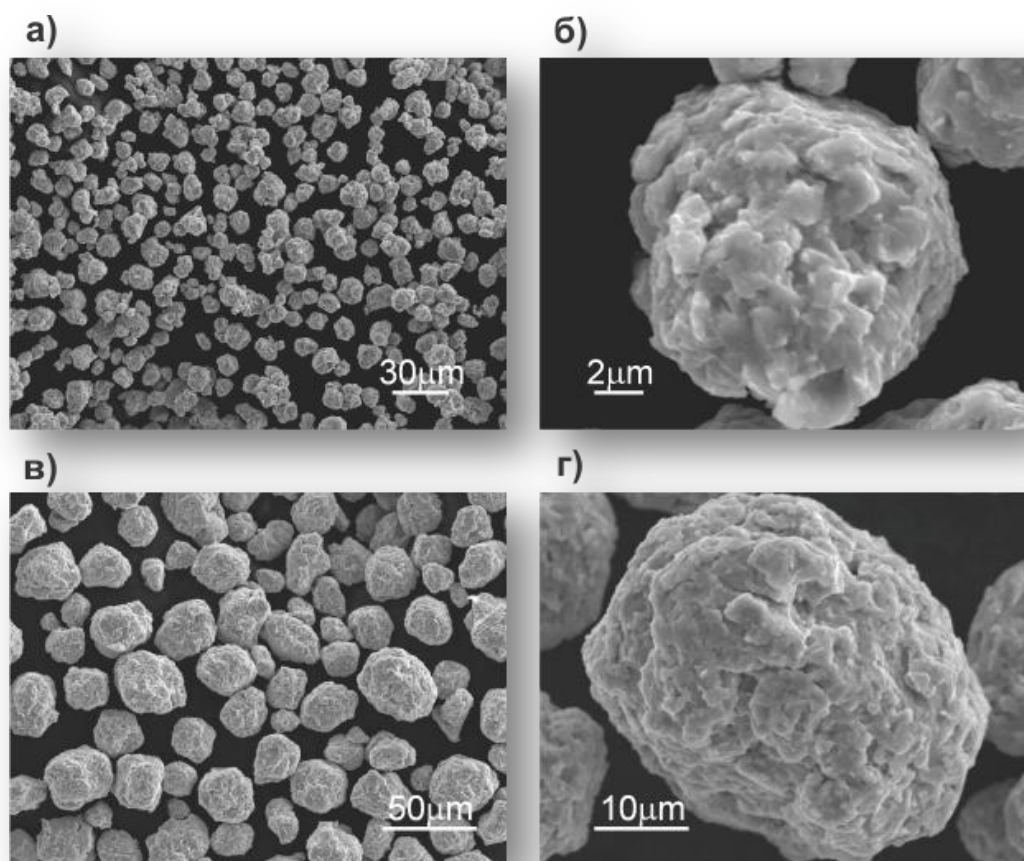
Слика 41.
Дифрактограми
испитиваних узорака
 $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$: а) добијени
топљењем, јасна
кристална структура;
б) узорци добијени
мљењем кристалних
прекурсора, време
мљења 60h



¹⁸ $V_{zz} \approx 3\Delta$ (170)

Параметар решетке, a , линеарно расте са додатком никла: вредности одређене на основу XRD-а за испитиване кристалне легуре су $2,986\text{\AA}$, $2,994\text{\AA}$ и $3,001\text{\AA}$ редом за $x=0.2$, 0.4 и 0.6 . Даља истраживања овог система (1) су показала да при апсорпцији водоника до масеног удела 0.45% постоји само α -фаза хидрида (кристална структура се не мења), а да са даљим повећањем концентрације долази до формирања орторомбичне фазе, да би коначно, за удео водоника у металу већи од $1,03\%$, α -фаза престала да постоји. На слици 41б) показан је дифрактограм аморфног узорка добијеног дуготрајним мљењем кристалних прекурсора; очигледно ширење линија указује на губитак уређености кристалне фазе.

Морфологија аморфних легура испитана је скенирајућим електронским микроскопом, слика 42.

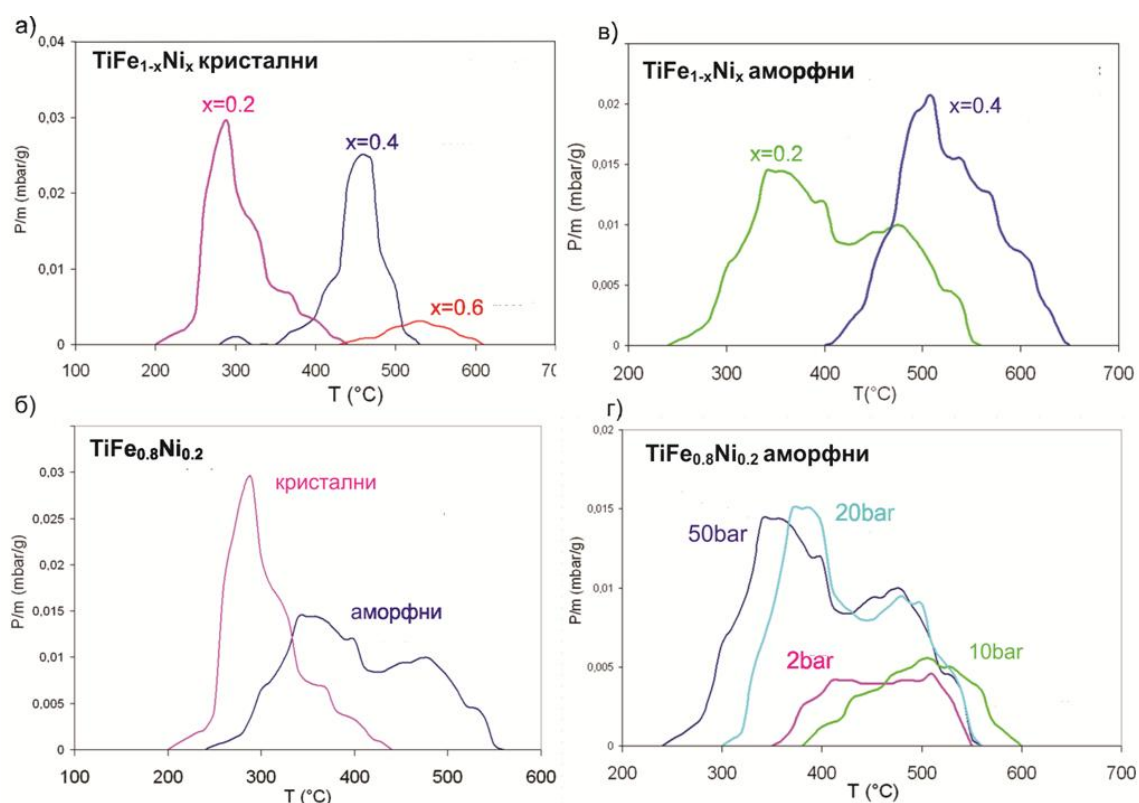


Слика 42. SEM слике добијене секундарним електронима а), б) аморфни узорак $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$; в), г) аморфни узорак $TiFe_{0.4}Ni_{0.6}$

У општем случају, аморфни узорци добијени описаним поступком садрже честице знатно мање величине у односу на кристалне узорке који се користе као

прекурсори. Ако упоредимо са величином честица HfNi, слика 17, види се и да су аморфни узорци знатно хомогенији по питању величине честица него у случају праха добијеног од топљене кристалне легуре. Такође, просечна величина честица је скоро 5 пута већа у $\text{TiFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ него у $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ при истим условима припреме аморфних легура.

Хидриди испитиваних легура су добијени излагањем легура водонику при притиску у опсегу 2-50 bar на температури 373K, у току 8 сати. Десорпција водоника из кристалних и аморфних легура $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.2, 0.4$ и 0.6) праћена је методом температурски програмиране десорпције, а на слици 43 приказани су добијени резултати.



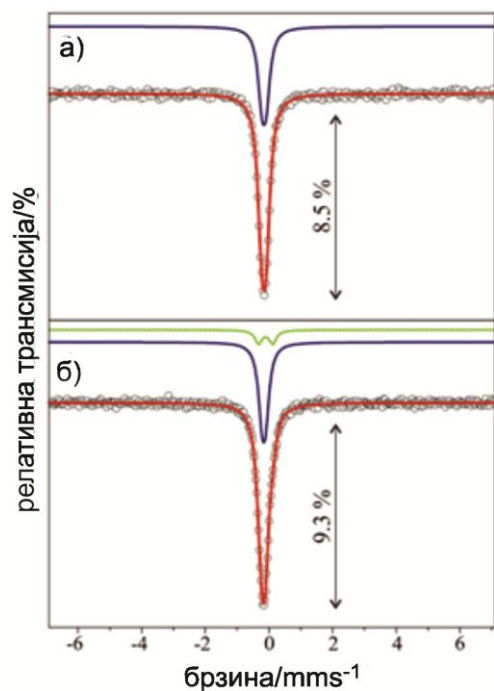
Слика 43. Десорпција водоника праћена TPD методом а) хидриди кристалних легура $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$; б) хидрид кристалне и аморфне легуре $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ в) хидриди аморфних легура $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ д) хидриди аморфне легуре $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ добијени апсорпцијом водоника у истом временском интервалу при различитим притисцима

У случају кристалних узорака $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$, слика 43а), са повећањем садржаја никла у легури запажамо померање температуре десорпције водоника ка вишим вредностима и смањење количине водоника апсорбованог у истом

временском интервалу (масени удео водоника¹⁹: 1,1% за $x=0.2$; 0,8% за $x=0.4$; 0,1% за $x=0.6$). Ово је у складу са повећањем стабилности монохидридне фазе и истовременим померањем равнотежног притиска који одговара другом платоу (формирању γ -хидрида) ка вишим вредностима, што је показано ранијим РСТ испитивањима [36,179]. На слици 43б) дато је поређење десорпционих кривих за кристалне и аморфне легуре истог састава. Профил десорпционе криве је различит (десорпција се дешава у ширем опсегу температура) и температуре десорпције су померене ка нешто вишим вредностима. При том, масени удео водоника је сличан у оба случаја за $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ (1,1% у кристалном узорку, 1,2% у аморфном). За аморфне узорке са већим садржајем никла се запажа повећање (у односу на одговарајуће кристалне легуре) масеног удела водоника апсорбованог при истим условима, слика 43в) ($\text{TiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$: 0,8% у кристалној легури, 1,1% у аморфној), што може да буде последица начина добијања аморфних легура и мање величине честица у том случају. Десорпција водоника из аморфних легура различитог састава показује да, иако је уређење атома легуре значајно, ефекат хемијског окружења је доминантан – тренд повећања стабилности хидрида са повећањем удела никла је задржан, а разлика у количини апсорбованог водоника при истим условима је врло мала (1,2% $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$, 1,1% $\text{TiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$). Коначно, на слици 43г), показано је како температура десорпције водоника из хидрида аморфне легуре $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ зависи, у складу са очекиваним формирањем различитих хидридних фаза, од притиска при којем је хидрид формиран.

Месбауерова ^{57}Fe трансмисиона спектроскопија коришћена је за испитивање промена у кристалној и електронској структури испитиваних узорак при апсорпцији водоника. Спектри су снимани на узорцима чистих интерметалних једињења као и на узорцима који су 20h били изложени водонику при притиску 10bar, а пример добијеног и обрађеног спектра приказан је на слици 44 за $\text{TiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$. У табели 18 представљени су добијени резултати. За чисте чврсте растворе кристалне структуре пре апсорпције водоника у Месбауеровом спектру се запажа један, добро дефинисан, дублет мале вредности електричног квадруполног цепања. За разлику од TiFe у којем је координација око гвожђа таква да не постоји градијент електричног поља, супституција гвожђа никлом

¹⁹ масени удели су одређени на основу интегралења површине испод пика



Слика 44. Месбауеров спектар $TiFe_{0.6}Ni_{0.4}$ а) пре апсорпције водоника састоји се од једног уског дублета б) после апсорпције водоника на 10 bar разликују се два дублета у спектру- горњи (зелена линија) има знатно већу вредност електричног квадруполног цепања и одговара бета хидриду; доњи (плава линија) одговара алфа хидриду; експериментални резултати (представљени отвореним круговима) и фитован спектар (црвена линија) дати су на дну обе слике

очигледно доводи до нарушавања симетрије што резултује појавом дублета у спектру. Такође, присуство само једног дублета у спектру је осетљив показатељ присуства само једне фазе у испитиваним узорцима, што је заједно са резултатима дифракције x-зрачења показатељ потпуне супституције никла на месту гвожђа.

Табела 18. Параметри Месбауерових спектра испитиваних легура: изомерни помак, δ , константа електричног квадруполног цепања, Δ , константа магнетног хиперфиног цепања, B_{HF} , ширина линије, ω , и удео фазе израчунат на основу односа површина испод спектра

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{HF} (Т)	ω (mm/s)	Удео фазе
$TiFe_{0.8}Ni_{0.2}^*$	-0.140 ± 0.002	0.207 ± 0.007		0.37 ± 0.01	100%
$TiFe_{0.6}Ni_{0.4}$	-0.155 ± 0.001	0.138 ± 0.004		0.295 ± 0.005	100%
$TiFe_{0.4}Ni_{0.6}$	-0.177 ± 0.001	0.120 ± 0.005		0.285 ± 0.005	100%
$TiFe_{0.8}Ni_{0.2}H_x$	-0.145 ± 0.001	0.136 ± 0.005		0.319 ± 0.005	100%
$TiFe_{0.6}Ni_{0.4}H_x$	-0.162 ± 0.002	0.115 ± 0.004		0.28 ± 0.02	83%
	-0.105 ± 0.008	0.45 ± 0.01		0.27 ± 0.03	17%
$TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$ аморфна легура	-0.198 ± 0.008	0.16 ± 0.02		0.26 ± 0.03	53%
	-0.171 ± 0.003	0.54 ± 0.03		0.32 ± 0.02	45%
$TiFe_{0.8}Ni_{0.2}H_x$ аморфна легура	-0.199 ± 0.008	0.16 ± 0.02		0.26 ± 0.04	52%
	-0.155 ± 0.002	0.45 ± 0.03		0.34 ± 0.02	41%
	-0.02 ± 0.04	0.04 ± 0.08	32.7 ± 0.3	0.5 ± 0.1	7%

*ради се о легури кристалне структуре осим ако није другачије назначено

У спектру аморфног узорка $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ разликују се два дублета, јасно дефинисаних линија мале ширине, табела 18, што указује на локалну уређеност око атома гвожђа и поред неуређености на даљину. У Месбауеровим спектрима после апсорпције водоника уочавају се мање или веће промене, а у свим случајевима резултати указују на постојање дублета сличних параметара као у полазним легурама. У спектру $\text{TiFe}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{H}_x$ поред овог дублета уочава се још један дублет израженијег квадруполног цепања који је у складу са подацима из литературе [163] идентификован као β -фаза хидрида. У аморфном узорку $\text{TiFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{H}_x$ уочавамо и издвајање елементарног гвожђа по присуству карактеристичног секстета (магнетно хиперфино поље $32.7 \pm 0.3\text{T}$).

Вредности изомерног помака за легуре са различитим садржајем никла, израчунате FP-(L)APW+10 методом у овој тези, табела 17, прате тренд добијен мерењем. Слагање израчунате константе цепања са измереном је задовољавајуће за чисте легуре, с обзиром на апроксимације при прорачуну. Код хидрида се прорачунима добија знатно веће квадруполно цепање од измереног што може бити последица различитих концентрација водоника у реалном систему и модел систему коришћеном у прорачуну. Изомерни помак се у хидридима помера ка позитивнијим вредностима у складу са очекивањем, табела 18.

7.6 Дискусија

Легуре прелазних метала 4. групе са никлом и гвожђем испитују се већ дуги низ година као интересантни материјали за реверзибилно складиштење водоника за различите примене. Имајући у виду могуће примене хидрида испитиваних легура, првенствени интерес у њиховом испитивању, као уосталом и у испитивању материјала за складиштење водоника уопште, је одређивање: капацитета реверзибилне апсорпције водоника у легури¹, термодинамичких параметара који карактеришу процес формирања и разградње хидрида (енталпија и ентропија формирања, или алтернативно: положај равнотежног притиска на некој температури, температура десорпције водоника...) и кинетике процеса апсорпције и десорпције водоника (ступањ реакције који ограничава брзину, константе брзина, енергије активације...). Како ови параметри могу да зависе од начина припреме саме легуре (величине честица, структуре: кристална, квазикристална, аморфна) врло значајна је и детаљна карактеризација легура, што додатно повећава трајање и цену оваквих испитивања. Зато би примена компјутерских прорачуна могла да значајано допринесе испитивањима материјала за складиштење водоника, па је један од циљева рада био и испитивање слагања вредности различитих физичких величина добијених на овај начин са експерименталним величинама.

7.6.1 Складиштење водоника - поређење експерименталних и теоријских резултата

Кључна особина металних хидрида, која омогућава многе њихове практичне примене, је да се у реакцији њиховог формирања дешавају трансформације између различитих хидридних фаза и да услед тога постоје плато региони у РСТ кривама дефинисани равнотежним притиском водоника (тј. променом енталпије и ентропије у овим реакцијама). При апсорпцији водоника све овде испитиване АВ легуре формирају више дефинисаних хидридних фаза и то најпре монохидрид (β -фаза) па затим хидриде са већим уделом водоника (γ -

¹ Н/М или масени удео водоника у хидриду

фаза); у складу са тим притисак-састав изотерме показују до два платоа. Имајући на уму температуре и притиске који су од интереса за складиштење водоника у горивним ћелијама и за разне примене у мобилним системима, од свих АВ легура које су проучаване у овом раду, а и од АВ легура уопште, TiFe и његове субституционе легуре показују најбоље карактеристике [36]. Од интереса у овим легурама су оба платоа на PCT криви који одговарају трансформацијама између хидридних фаза: $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ (прилог 8). Међутим, кинетика реакција апсорпције и десорпције водоника у њима је проблематична; супституција гвожђа другим металима делимично побољшава кинетику, али и утиче на подизање равнотежног притиска реакције $\beta \rightarrow \gamma$ ван опсега притисака који су од интереса. Са друге стране, за легуре метала 4. групе са никлом, са термодинамичког становишта од интереса је реакција $\beta \rightarrow \gamma$ (прилог 8). До сада испитиване легуре су показивале одличне кинетичке параметре реакције али и нешто стабилније хидриде од пожељних.

У табели 19 наведене су најзначајније карактеристике испитиваних легура добијене експерименталним испитивањем у овој тези као и у бројним радовима других аутора. Упоредо су дати и резултати добијени FP-(L)APW+lo прорачунима у овој тези као и резултати добијени прорачунима других аутора. Испитивана су интерметална једињења HfNi, ZrNi, TiNi, дефинисане кристалне структуре наведене раније, као и субституционе кристалне легуре: $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ и $TiFe_{1-x}Ni_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$).

Имајући у виду апроксимације са којима је рачуната енергија формирања различитих хидридних фаза можемо рећи да је слагање са експерименталним резултатима врло добро; нарочито када је у питању тренд стабилности хидрида: теоријски добијене енергије десорпције и температуре десорпције² показују добро слагање са експерименталним вредностима. При томе, велике разлике између мерених вредности добијених у радовима различитих аутора указују на велики број фактора који утичу на експериментална истраживања: првенствено начин синтезе самих узорака, величина честица, могући дефекти, а затим и методе и услови мерења. Све ово значајно отежава поређење особина различитих легура и закључивање о неким од основних фактора који, на атомском нивоу, утичу на особине хидрида.

² Температуре десорпције рачунате су на основу једначине (2.7) претпостављајући $\Delta S^0 = -130 JK^{-1}mol^{-1}H_2$

Енергије формирања појединих хидридних фаза израчунате су FP-(L)APW+lo прорачунима на следећи начин: енергија формирања монохидрида $\Delta E_F(\beta)$ рачуната је као разлика енергије монохидрида и енергије полазне легуре и молекулског водоника у одговарајућој стехиометрији; енергија формирања трихидрида (обележена у табели 19 са $\Delta E_F(\beta \rightarrow \gamma)$) рачуната је као разлика енергије трихидрида и енергије монохидрида и молекулског водоника у одговарајућој стехиометрији. Што се тиче теоријски добијених енергија формирања појединих хидридних фаза, $\Delta E_F(\beta, \beta \rightarrow \gamma)$, табела 19, поређење са експериментом не даје увек најбоље резултате, што може бити последица више фактора. Експериментално се добија вредност стабилности β -хидрида у односу на α -хидрид, тј. чврсти раствор мале количине водоника у металној решетки, док се прорачуном добија стабилност β -хидрида у односу на полазну легуру, па ово може бити разлог неслагања. С друге стране, поређење теоријске и експерименталне стабилности γ -хидрида у односу на β -хидрид би требало да буде сасвим оправдано. Овде се јавља проблем, који је вероватно и главни узрок недовољног слагања теоријских и експерименталних вредности: структура монохидрида (β -фазе) је недовољно експериментално испитана па прорачуни засновани на погрешним структурним подацима дају енергије формирања монохидрида и до два, три пута мање од очекиваних.

Ово је очигледно у случају ZrNi где је структура монохидрида тек недавно (50 година након првих испитивања) [93] потпуно разрешена. Резултати ранијих теоријских радова везаних за формирање хидрида ZrNi [106] су у складу са резултатима добијеним у овој тези и указују на мању стабилност β -хидрида раније предложене орторомбичне кристалне структуре (просторна група *Cmcm*) од γ -хидрида ZrNi. С друге стране, β -хидрид триклиничне кристалне решетке је, према резултатима добијеним у овој тези, значајно стабилнији. Овим је потврђена експериментално одређена кристална структура, а термодинамички параметри добијени прорачунима узимајући у обзир потврђену монохидридну фазу показују врло добро слагање са експериментано одређеним величинама.

Имајући у виду резултате добијене у случају HfNi, тј. исти тренд стабилности интерстицијалних позиција као у ZrNi, а који није у складу са експерименталним претпоставкама, отвара се и простор за детаљнију

Табела 19. Експерименталне, литературно доступне, енталпије формирања β - и γ - хидридних фаза и енталпије реакције десорпције водоника на основу калориметријских мерења и Вант Хофове праве, ΔH_e , енергије формирања β - и γ -хидридних фаза и енергије десорпције водоника добијене прорачунима у овој тези и литературно доступне, ΔE^f , капацитет и температуре десорпције (*означава макс. десорпционог пика) добијене различитим експерименталним мерењима у овој тези и литературно доступне, теоријске температуре десорпције, експериментално одређени равнотежни притисци p_{eq} и идентификовани главни ступњеви у кинетичким анализама

		ΔH_e $\alpha \rightarrow \beta$	ΔE^f β	ΔH_e $\beta \rightarrow \gamma$	ΔE^f $\beta \rightarrow \gamma$	ΔH_e дес	ΔE дес	Н/М	T_{des} експ	T_{des} teo	$p_{eq} \alpha \rightarrow \beta$		$p_{eq} \beta \rightarrow \gamma$		кинетика
		(kJ/molH)							(K)		(MPa)				
HfNi		-30.4 ^a -36.3 ^a -25.1 ^b	-17.3 -24.6	-20.0 ^a -27.5 ^a	-39.6	27.5 ^a 36.2 ^a	34.6	1.05 1.45 ^a 1.6 ^b	350-680 ^a 420*	377-609 532*	3·10 ⁻⁴ 323K ^b		2·10 ⁻³ 323K ^b		контракција запремине
ZrNi		-34.9 ^b -47.5 ^b -38.7 ^a -40.3 ^a	-52.2 -31.3 -32.8 ^r	-34.3 ^l -40.3 ^a -35 ^b -35.6 ^h	-30.8 -42.9 ^c -57.6 ^r	32.1 ^a 38.3 ^a	37.9	1.45 ^a 1.5 ^b	400-780 ^a 643* 673 ^h	474-803 583*	5·10 ⁻⁴ 573K ^b		0.017 393K ^ж 0.1 573K ^a 0.044 523K ^h		нуклеација и раст ³ хем.реак. ^u
Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni		/	-14.2	/	-37.3	/	29.6	1.3 ^j	/	220-572 462*	<10 ⁻³ 373K ^j		0.06 373K ^j		/
TiNi		-30.0 ^k	-39.6	/	/			0.7 ^l	750	614*	>2*10 ⁻³ 400K без платоа ^{лб} 0.02 403K ^л 0.1 473K ^h				
TiFe_{1-x}Ni_x	x=0	-10.9 ^m -14.0 ^h	/		/	13.8 ^m		1 ^л 0.98 ^h			0.7 313K ^л 0.12 293K ^o		1.08 313K ^л 0.17 293K ^o 0.118 273K ^p		реакција на површини ^{лб}
	x=0.1	-15.7 ^m				17.4 ^m					0.02 333K ^л 0.09 313K ^p				
	x=0.2	-19.6 ^m -20.3 ^{лб}				20.9 ^m		0.7 ^h 0.63	200-430		0.1 353K ^{лб} 0.05 333K ^л				
	x=0.4	-24.1 ^{лб}							300-530		0.0035 323K ^h				
	x=0.5	-21.6 ^m -23.7 ^{лб}				22.6 ^m					0.2 423K ^{лб}				
	x=0.6								430-605						

^a [109]^o [112]^e [94]² [106]^o [101]^h [96]^e [107]^ж [97]³ [103]^u [48]^j [118]^к [134]^л [141]^{лб} [117]^л [158]^h [36]^{лб} [155]^o [124]^л [160]^p [108]

кристалографску анализу монохидрида HfNi; на постојање неке стабилније монохидридне фазе наводи и енергије формирања γ -фазе која је у случају HfNi и $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ прецењена у нашим прорачунима.

Поређењем испитиваних легура закључујемо да је максимални капацитет легура углавном одређен кристалном структуром хидрида: тако испитиване легуре чија кристална решетка припада *Cmcm* просторној групи или праве хидриде ове структуре (HfNi, ZrNi, $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$) имају највеће капацитете за апсорпцију водоника изражене као број атома водоника по атому метала, $H/M=1.5$; ово је у вези са бројем погодних интерстицијалних позиција које истовремено могу бити попуњене водоником [80,81]. Међутим, ова кристална структура је очигледно повезана са величином атома Zr и Hf пре него са њиховим хемијским особинама, па у случају TiNi орторомбични хидриди нису опажени, а према нашим прорачунима би били нестабилнији од хидрида тетрагоналне структуре у којима је максимална вредност $H/M=0.7$. Ово је и разлог зашто није могуће постићи значајне масене уделе водоника у овим интерметалним једињењима; од овде разматраних легура највеће масене уделе водоника имају TiFe (1,9%) ZrNi (2,0%) и $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ (2,5%). Смањење удела Zr у Ti-Zr-Ni легурама, које не би утицало на формирање одговарајућих хидрида орторомбичне структуре, би било пут ка даљем повећавању масеног удела водоника у овим легурама са горњим лимитом од 2.8% (што би одговарало хипотетичком $TiNiH_3$).

Равнотежни притисци одговарају енталпијама формирања различитих фаза; најнестабилнији од испитиваних хидрида је монохидрид TiFe; супституција гвожђа никлом стабилизује монохидрид, а у складу са тим расте и температура десорпције водоника из одговарајућих легура добијена у нашим мерењима. У табели нису наведени подаци за аморфне легуре истог састава, али се на основу слике 43 може закључити да нарушавање кристалне структуре утиче на померање десорпције ка вишим температурама, док је тренд стабилности хидрида задржан (најстабилнији су хидриди легура са највећим уделом никла).

Међу орторомбичним хидридима интерметалних једињења MNi (M = Hf, Zr, Ti) ZrNi има највише температуре десорпције, док се у случају $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ очекују најниже. Теоријски предвиђена температура десорпције узима у обзир само стабилност добро дефинисаних стехиометријских фаза хидрида и

упрошћење је реалне слике у којој је „скакање“ атома водоника на различите интерстицијалне позиције очекивано. И поред тога, резултати добијени прорачунима показују одлично слагање са експериментално добијеним вредностима (табела 19) и свакако указују на тренд стабилности хидрида.

Што се кинетике реакције апсорпције водоника тиче, различити ступњевни реакције су идентификовани као ограничавајући за укупну брзину реакције, а како кинетика нарочито зависи од стања површина честица легуре, предтретмана (активације) и величина честица, поређење захтева систематско испитивање свих легура при истим условима што превазилази опсег ове тезе. Ипак, посматрано временски, апсорпција водоника у $ZrNi$ и $HfNi$ чак и при атмосферским притисцима водоника мери се минутима и сатима, док је за апсорпцију водоника у $TiFe$ (при повишеном притиску водоника, због положаја равнотежног притиска) потребно време реда величине дана. Никл у легурама има каталитичко дејство за реакцију дисоцијације водоника на површини [42], па то може бити разлог овакве разлике при апсорпцији водоника. Брзе реакције у легурама орторомбичне кристалне решетке могу бити и последица постојања погодних путева за дифузију водоника кроз легуре као и очувања (или врло малих промена) кристалне структуре различитих хидридних фаза у односу на почетну легуру.

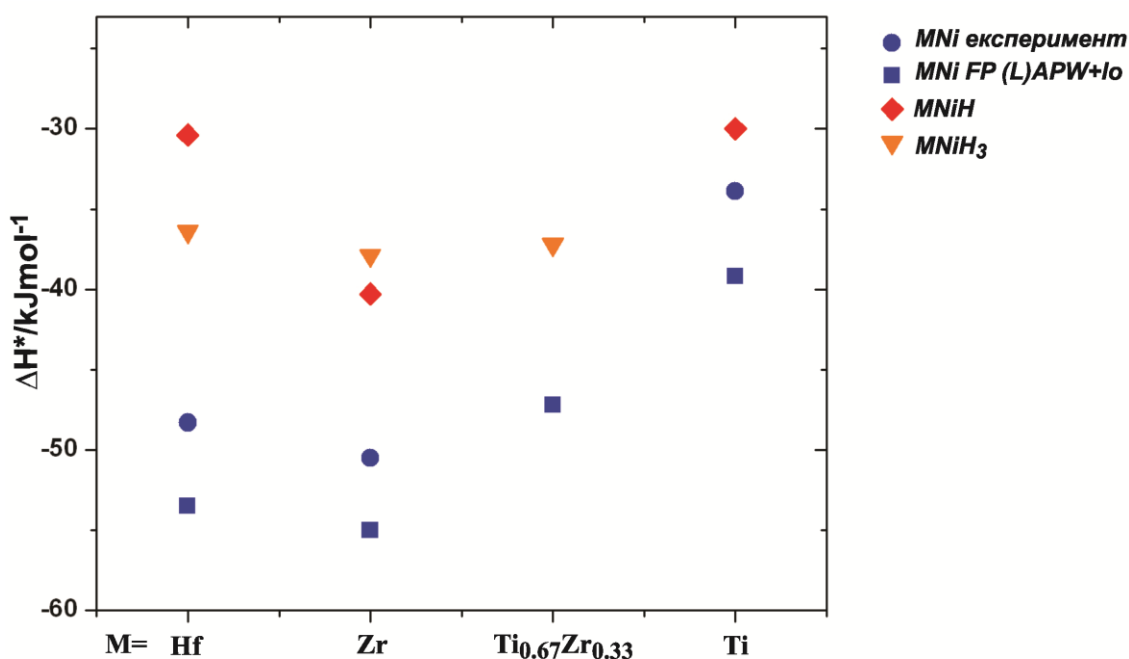
Теоријски прорачуни кинетичких фактора су могући, иако временски захтевни, и углавном се користе за објашњавање неких ступњева реакције и појединих утицаја пре него у циљу предвиђања особина материјала за складиштење водоника. У овој тези се теоријска разматрања односе само на прорачун термодинамичких фактора од интереса.

Имајући у виду све особине наведене у табели 19, модификација легура $Ti-Zr-Ni$ орторомбичне кристалне решетке заменом мале количине никла гвожђем могла би да додатно дестабилизује хидриде без утицаја на кинетику и капацитет апсорпције водоника и буде пут даљем усавршавању АВ легура за примене у складиштењу водоника.

7.6.2 Коришћење семиемпиријских модела за предвиђање стабилности хидрида

Семиемпиријски модели (укратко описани у прилогу 1) су, слично прорачунима електронске структуре, покушај предвиђања особина хидрида. Разматрајући два, за испитивање металних хидрида најчешће коришћена, семиемпиријска модела на испитиваним легурама, предности коришћења прорачуна електронске структуре постају очигледне.

На основу Миедминог модела већа енталпија формирања легуре би требало да указује на нижу енталпију формирања хидрида. На слици 45 дате су вредности енталпија формирања MNi легура (M = Hf, Zr, Ni), њихових монохидрида и трихидрида, експерименталне и/или добијене FP (L)APW+lo прорачунима у овој тези.



Слика 45. Енталпије формирања испитиваних интерметалних једињења (експерименталне и добијене као енергије формирања у FP (L)APW+lo прорачунима у овој тези) и експерименталне вредности енталпија формирања хидрида (*у kJ/molH), литературно доступне; за Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH, у недостатку експерименталних података, дата енергија формирања хидрида добијена прорачунима

Енталпије формирања интерметалних једињења у систему MNi (M = Ti, Zr, Hf) имају исти тренд и по експерименталним и по теоријским резултатима: $\Delta H(\text{ZrNi}) > \Delta H(\text{HfNi}) > \Delta H(\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.33}\text{Ni}) > \Delta H(\text{TiNi})$. Међутим, експериментално

одређене енталпије формирања одговарајућих хидрида не прате тренд очекиван на основу семиемпиријске методе, тј. не може се уочити њихова зависност од енталпија формирања легура која је предложена Миедеминим моделом.

Поређењем електронске структуре HfNi и ZrNi примећујемо да је она скоро идентична; на основу тога постаје јасно да само на основу положаја средине *d-band*-а у односу на Фермијев ниво није могуће објаснити разлике у енергијама формирања хидрида интерметалних једињења са еквивалентном електронском структуром валентне зоне. Из овог разлога, примена *d-band* семиемпиријског модела (прилог 1) у случају овде испитиваних легура не даје добре резултате. И овде је врло битан фактор кристална структура хидрида – тренутни експерименти указују на разлике у структури монохидрида; док у случају HfNi апсорпција води до задржавања орторомбичне структуре или мањег нарушавања симетрије, монохидрид ZrNi је триклиничне структуре и знатно стабилнији од хипотетичког хидрида орторомбичне структуре. Све ово се не може закључити разматрањем електронске структуре полазног једињења на овом нивоу.

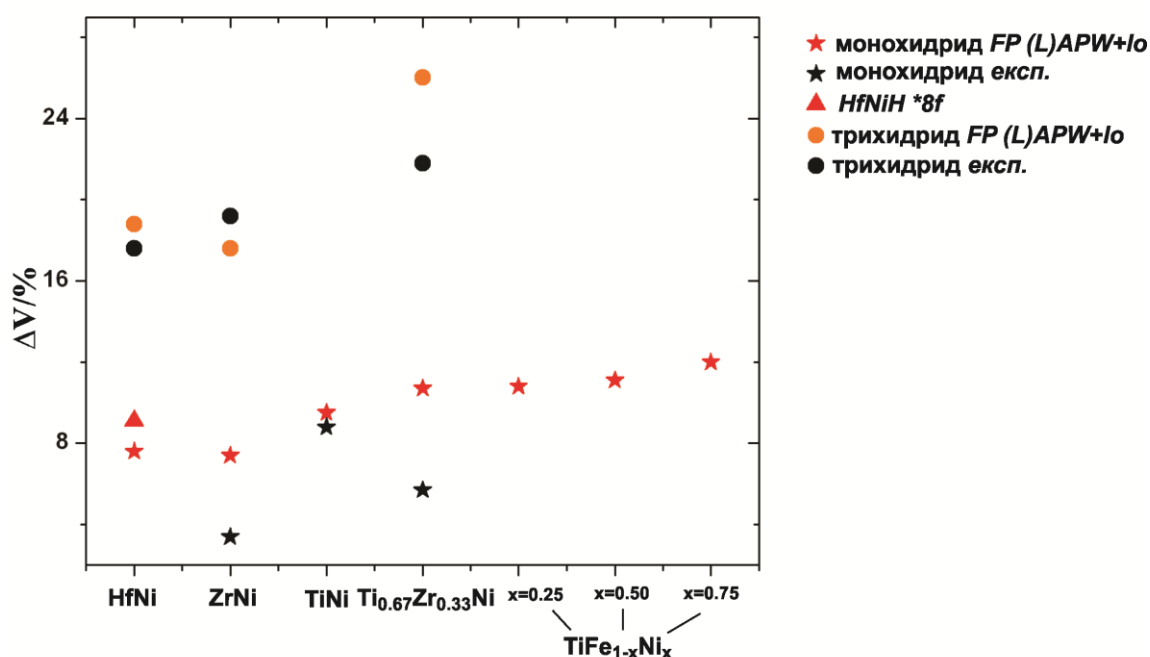
На основу проучаваних легура закључујемо да семиемпиријски модели нарочито не успевају да предвиде разлике у понашању једињења која имају аналогну електронску структуру, што је случај за овде испитиване хидриде легура метала 4. групе са никлом.

7.6.3 Прорачуни електронске структуре - шта нам још могу рећи...

Пре дискутовања осталих резултата добијених прорачунима електронске структуре, пар речи о ограничењима саме методе. Прорачуни електронске структуре коришћени у овом раду дају стабилности различитих фаза на ОК, па је очигледан недостатак немогућност рачунања енергија формирања хидрида и легура које су стабилне тек на вишим температурама. Овај проблем је постојао у случају испитиваног интерметалног једињења В2-TiNi. Други јако битан фактор у прорачунима јесте кристална структура легура и хидрида која је полазна основа за сваки прорачун. Овде се прорачуни у великој мери ослањају на експеримент и резултати, иако увек тачни за коришћену кристалну структуру, уопште не морају одговарати реалном систему уколико у експерименту кристална структура није тачно одређена. Додатно, нискосиметричне структуре и велике јединичне ћелије

значајно утичу на повећање времена прорачуна, па иако је моделовање сваког система у принципу могуће, да би прорачун био могућ у реалном времену овде постоје значајна ограничења. Из овог разлога смо у прорачунима везаним за систем $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ испитивали само утицај различитих метала на особине хидрида чија структура одговара α -фази. Ипак, имајући на уму ограничења, значајни закључци се могу добити само на основу теоријских резултата.

На слици 46 приказане су промене запремине кристалних решетки испитиваних легура при формирању монохидрида и трихидрида.

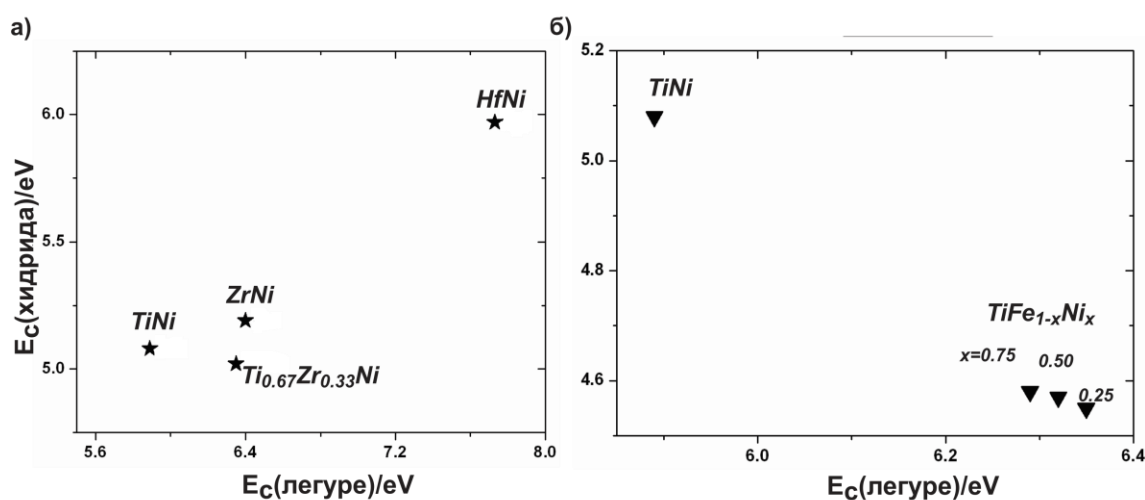


Слика 46. Промена запремине легура при формирању монохидрида и трихидрида испитиваних легура; ΔV представља разлику запремине хидрида и полазне легуре

Слагање промена запремина добијених прорачунима у овој тези са експерименталним резултатима је добро, осим у случајевима где при формирању хидрида долази до промене кристалне структуре легуре. Видимо да се, на основу прорачуна, очекује повећање запремине легуре за 7-12% при формирању монохидрида и 17-25% у случају формирања трихидрида. На основу експерименталних резултата и прорачуна у овој тези, видимо да је резултујућа промена запремине кристалне решетке због апсорпције водоника у случају да долази до промене кристалне структуре (нпр. у случају монохидрида ZrNi) мања него што би било очекивано да до промене није дошло. Одступања теоријски предвиђене промене запремине при апсорпцији водоника од експерименталних

вредности су највећа у случају $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36}\text{Ni}$, што је разумљиво ако се имају у виду апроксимације при моделовању овог система као и то да су у експерименту испитиване фазе са нестехиометријским садржајем деутеријума [117]. Највеће вредности код монохидрида добијене су за легуре Ti-Fe-Ni кубне структуре, па је вероватно промена структуре повезана са тежњом легуре да повећање запремине при апсорпцији буде минимално.

На основу ранијих теоријских радова Ситсона и сарадника [78] показало се да значајан ефекат у формирању металних хидрида потиче управо од енергијских промена услед повећања запремине кристалне решетке. Како се кохезиона енергија метала (или легуре) може сматрати за мерило ове енергијске промене [78], упоређене су израчунате кохезине енергије испитиваних легура (нормиране по атому). Уочене су и неке зависности између израчунатих кохезионих енергија испитиваних легура и њихових хидрида, а на слици 47 приказани су добијени резултати.

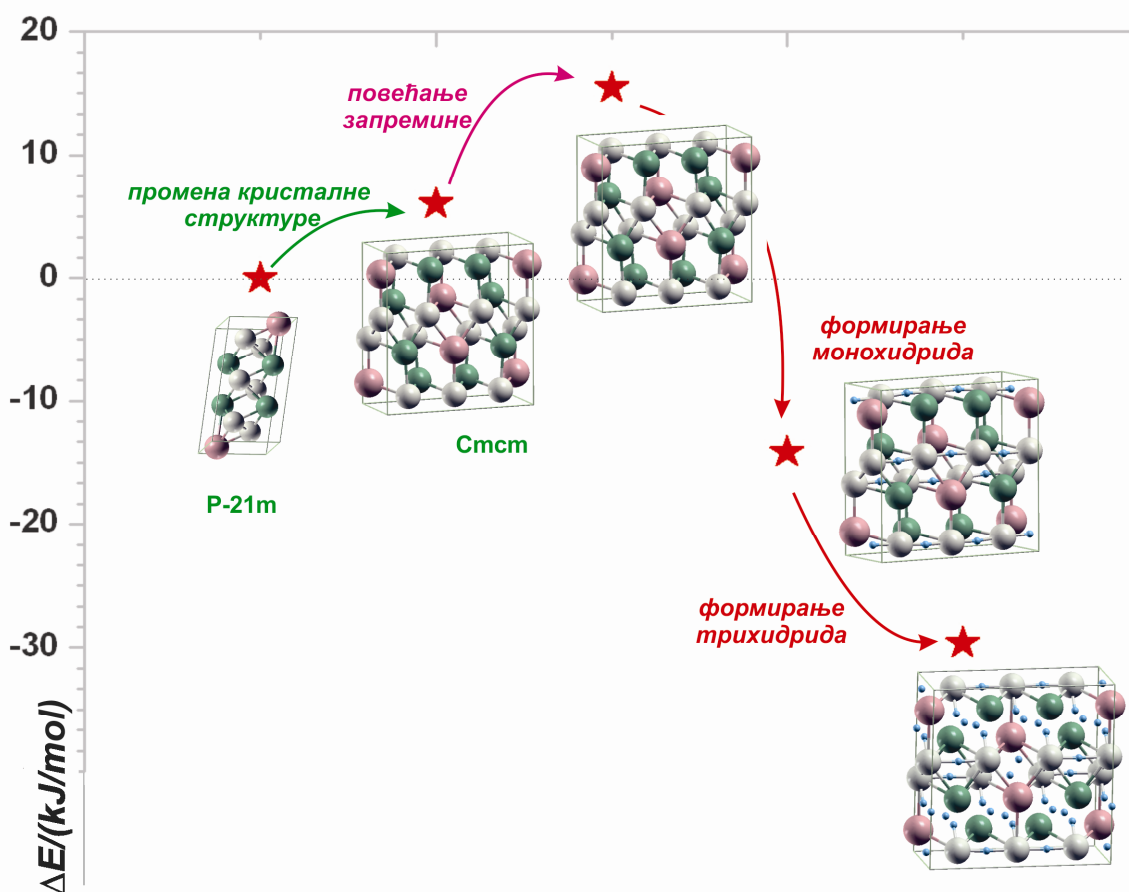


Слика 47. Кохезионе енергије (по атому); а) MnNi интерметалних једињења и њихових монохидрида; б) легура $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ и њихових хидрида; добијене FP-(L)APW+lo прорачунима у овој тези

Ако посматрамо метале 4. групе, њихова кохезиона енергија расте у низу Ti, Zr, Hf [82]. Исти тренд запажамо и у њиховим интерметалним једињењима са никлом, MnNi, слика 47а), а тренд је задржан и у одговарајућим хидридима. С друге стране, у случају $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ система, супституција гвожђа никлом смањује кохезиону енергију легуре али и повећава кохезиону енергију хидрида; у овом случају, на основу енталпија датих у табели 19, можемо да кажемо да је мања

кохезиона енергија легуре у складу са стабилнијим хидридом. Стога, на основу добијених резултата, следи да супституција метала у АВ легурама и резултујућа промена кохезионе енергије легуре имају различит ефекат на вредности кохезионих енергија хидрида као и да у свим случајевима на систематски начин (скоро линеарна зависност) утичу на њено повећање или на смањење.

Ради праћења енергијских промена до којих долази у процесу формирања хидрида праћеном променом кристалне решетке, размотрен је случај формирања хидрида $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$. У складу са ранијим теоријским разматрањем металних хидрида [78] испраћене су енергијске промене до којих долази у процесу формирања хидрида $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ на допринос промене кристалне структуре, повећања запремине кристалне решетке и хемијске интеракције водоника са металом и то прављењем одговарајућих модела хипотетичких структура испитиване легуре, поглавље 7.4. Резултат је приказан на слици 48.



Слика 48. Енергијске промене које прате формирање хидрида $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$; енергија интерметалног једињења $Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni$ мартензит структуре узета је за нулу скале енергије; од енергија хидрида одузета је енергија молекулског водоника у одговарајућој стехиометрији и разлика енергија нормирана по molH.

Видимо да, као и у случају хидрида прелазних метала [78], промена кристалне структуре и повећање запремине кристалне решетке доприносе дестабилизацији легуре, док хемијска интеракција једина утиче на стабилизацију хидрида и код овде испитиване легуре има најзначајнији допринос.

Разматрање електронске структуре свих испитиваних легура показује да једињења метала 4. групе са никлом и гвожђем имају врло сличне карактеристике и сличан начин интеракције са водоником. Нарочито у случају изоструктурних легура метала 4. групе са никлом, зонска структура и густина електронских стања валентне зоне су скоро идентичне. Формирање монохидрида утиче на појаву стања метала на енергијама -5.5 до -10eV испод Фермијевог нивоа, где се налазе и s -стања водоника. Формирање трихидрида утиче на појаву ширег *band*-а са стањима метала на енергијама -3.5 до -11.5eV испод Фермијевог нивоа, и у овом опсегу енергија се запажа интеракција са s -стањима водоника. При том, сви метали легуре учествују у тој интеракцији, а у којој мери првенствено зависи од просторних фактора: локалног окружења око водоника на некој интерстицијалној позицији, близине нееквивалентних атома метала и просторне усмерености њихових орбитала.

На основу тополошке анализе базиране на Бадеровој теорији атома у молекулима такође се могу запазити велике сличности испитиваних легура. У свим случајевима долази до трансфера електрона са А метала (овде неки метал 4. групе) на В метал (овде Fe или Ni). У хидридима се додатно запажа и трансфер електрона на водоник, што се у збиру може посматрати као повлачење електрона са свих метала легуре на водоник. При том, водоник у хидридима има Бадерова наелектрисања $-0.42e$ до $-0.54e$ и она су скоро независна од варијација хемијског састава испитиваних у овом раду. Ово је у складу са очекиваним вредностима за интерметалне хидриде [77], у којима по правилу, за разлику од јонских хидрида, водоник нема наелектрисање стабилног јона (H⁺). При том, мале разлике у Бадеровом наелектрисању водоника постоје у зависности од врсте интерстицијалне позиције на којој се атом водоника налази и важи да веће негативно Бадерово наелектрисање на некој позицији указује на већу стабилност (добијену прорачунима) одговарајућег хидрида.

8. ЗАКЉУЧАК

Сорпција водоника у легурама типа АВ, између прелазних метала 4. групе (Ti, Zr, Hf) и Ni и Fe, испитивана је експериментално и прорачуном електронске структуре у *bulk*-у методом FP (L)APW+lo. Испитана је електронска структура легура и хидрида и особине од интереса за складиштење водоника, а анализом резултата ове тезе и литературно доступних теоријско/експерименталних резултата могу се извести следећи закључци:

1. Апсорпција водоника у испитиваним легурама у већој или мањој мери утиче на промене кристалне структуре: најстабилније у том смислу су легуре чија кристална решетка припада орторомбичној *Cmcm* просторној групи (ZrNi, HfNi) у којима максимална апсорпција водоника (формирање γ -фазе) не доводи до промене кристалне структуре. Такође, неке легуре (нпр. $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$) ниже симетрије кристалне решетке при хидрирању прелазе у исту орторомбичну *Cmcm* просторну групу.

2. Највеће капацитете за апсорпцију водоника, $H/M=1.5$, имају легуре чији хидриди имају кристалну решетку која одговара *Cmcm* просторној групи. Капацитет је, код испитиваних хидрида одређен њиховом кристалном структуром (распоредом доступних интерстицијалних позиција у кристалној решетки) пре него њиховим саставом – тако у низу легура метала 4. групе са никлом, HfNi, ZrNi и $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ имају хидриде поменуте орторомбичне структуре и $H/M=1.5$, а хидриди TiNi су тетрагоналне кристалне решетке са максималним капацитетом $H/M=0.75$

3. Литературно доступни подаци и резултати прорачуна добијени у оквиру ове тезе показују да већина испитиваних легура формира хидриде стабилније од потребних¹ за идеални материјал за складиштење водоника. Изузетак је TiFe, али је код ове легуре за разлику од осталих испитиваних, велики проблем лоша кинетика процеса апсорпције водоника; супституција гвожђа никлом стабилизује монохидриде TiFe и утиче на побољшање кинетике апсорпције водоника у њима.

4. Прорачунима су добијене енергија формирања легура, хидрида и хипотетичких структура, на основу чега су изведени закључци о

¹ идеалан опсег енталпија формирања хидрида -15 до -24 kJ/molH, поглавље 2.3.2

термодинамичким карактеристикама и процесу апсорпције водоника:

а) енергија формирања трихидрида и монохидрида, тј. стабилност хидрида, опада у низу:

$$\Delta E^f(\text{ZrNiH}_3) > \Delta E^f(\text{HfNiH}_3) > \Delta E^f(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{NiH}_3) ;$$

$$\Delta E^f(\text{ZrNiH}) > \Delta E^f(\text{TiNiH}) > \Delta E^f(\text{HfNiH}) > \Delta E^f(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{NiH})$$

б) кристална структура хидрида као и интерстицијална позиција водоника у хидридима исте кристалне структуре имају значајан утицај на стабилност хидрида. На неким примерима у овој тези проучене су недоумице које су постојале у литератури; тако је показано да је триклична структура монохидрида ZrNi знатно стабилнија од орторомбичне, чиме су потврђени резултати недавних експерименталних испитивања и по први пут теоријски испитане термодинамичке карактеристике ове хидридне фазе; за хидрирање мартензит- TiNi , за које експериментални подаци нису доступни, показано је да се очекује већа стабилност тетрагоналног у односу на орторомбични монохидрид.

в) у случају легуре $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36}\text{Ni}$, промена запремине и симетрије кристалне решетке имају дестабилизујући ефекат, док хемијска интеракција водоника са металима легуре има доминантан, стабилизујући ефект у процесу формирања хидрида; слично се, по аналогiji, очекује и код осталих испитиваних легура.

Слагање термодинамичких параметара добијених прорачунима електронске структуре са експерименталним величинама (имајући на уму апроксимације при прорачунима као и све варијабле које у реалном експерименту могу да утичу на мерене вредности) је задовољавајуће, а нарочито добра слагања су добијена у тренду стабилности хидрида различитих легура и израчунатим температурама десорпције. При том, стабилности појединих хидридних фаза, за испитиване системе који имају до два платоа на РСТ кривама, показују нешто већа одступања од експериментално добијених вредности, вероватно услед немогућности верног представљања мерених система кроз модел за прорачун: било услед недефинисаности међуфаза и сложеног механизма формирања хидрида или недостатка тачних експерименталних података о кристалној структури самих хидридних фаза.

На основу прорачуна електронске структуре у процесу хидрирања легура следе даљи закључци:

5. Теоријски очекивано повећање запремине легуре идеалне кристалне решетке при формирању монохидрида је око 7-12% а у случају формирања трихидрида око 17-25%.

6. Електронска структура легура и хидрида показује да све испитиване легуре прелазних метала 4. групе интерагују са водоником на сличан начин: формирање хидрида утиче на појаву стања метала (њихово повлачење са виших енергија) на енергијама -3.5 до -11.5eV испод E_F и у овом опсегу енергија се запажа интеракција са s-стањима водоника. При томе, сви метали легуре учествују у тој интеракцији (у којој мери првенствено зависи од просторних фактора), а резултујући хидрид је, као и полазна легура, металног карактера.

7. Трансфер наелектрисања у легурама и њиховим хидридима је у складу са електронегативношћу елемената, а водоник у свим испитиваним хидридима има Бадерова наелектрисања од -0.42e до -0.54e; мале разлике постоје у зависности од врсте интерстицијалне позиције коју водоник заузима², али је наелектрисање водоника у хидриду скоро независно од варијација хемијског састава испитиваних у овом раду па се не може користити као основа за предвиђање стабилности хидрида различитих легура.

8. Постоји зависност између кохезионих енергија бинарних легура при замени једног од метала и одговарајућих хидрида. За АВ легуре испитиване у овој тези, при замени А метала (неки метал 4.групе, легуре MNi, M = Hf, Zr, Ti) запажа се да легурама мање кохезионе енергије одговарају хидриди мање кохезионе енергије; при замени В метала (нпр. TiFe_{1-x}Ni_x) тренд је обрнут, па легурама мање кохезионе енергије одговарају хидриди веће кохезионе енергије.

Такође, резултати добијени у овој тези отварају пут за даља испитивања:

- имајући у виду исти тренд стабилности интерстицијалних позиција у HfNi и ZrNi орторомбичне структуре, а који није у складу са експерименталним претпоставкама, отвара се и простор за детаљну кристалографску анализу монохидрида HfNi; на постојање неке стабилније монохидридне фазе наводи и енергија трансформације β-хидридне фазе у γ-хидридну фазу добијена прорачунима у овој тези, а која је у случају HfNi (исто важи и за Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni) већа од експерименталне.

² указују на стабилност одговарајућих хидрида дате легуре

- бројним ранијим испитивањима као и радом у овој тези показано је да је могуће у мањој мери модификовати особине легура погодним начином синтезе (нпр. добијањем честица мањих димензија) али и да су термодинамички параметри доминантно одређени избором метала конституената легуре, па се испитивање утицаја модификација у овом смислу чини као први потребан корак у добијању материјала жељених карактеристика. На основу уочених трендова у стабилности испитиваних хидрида, могуће је да би модификација легура Ti-Zr-Ni орторомбичне кристалне решетке заменом мале количине никла гвожђем могла додатно да дестабилизује хидриде без утицаја на кинетику и капацитет апсорпције водоника и буде пут даљем усавршавању АВ легура за примене у складиштењу водоника.

9. ЛІТЕРАТУРА

1. **W. Oswald**, *The Modern Theory of Energetics*. The Monist 17(1907) 510-511
2. **A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach**[ed.], *Hydrogen as a Future energy carrier*. Weinheim: WILEY-VCH (2008)
3. **H. Buchner**, *The hydrogen/hydride energy concept*. Int J Hydrogen Energy 3(1978)385-406
4. **J. O. Bockris**, *The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment*. Int J Hydrogen Energy 27(2002)731-740
5. **A. W. C. van den Berg, C. Otero Areán**, *Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives*. Chem Comm (2008)668-681
6. **D. P. Broom**, *Hydrogen Storage Materials :The Characterisation of Their Storage Properties. 1st Edition*, London: Springer-Verlag, XII (2011)28-40
7. **B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher**, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*. Int J Hydrogen Energy 32(2007)1121-1140
8. **D. Pukazhselvan, V. Kumar, S. K. Singh**, *High capacity hydrogen storage: Basic aspects, new developments and milestones*. Nano energy 1(2012)566-589
9. **J. M. Ogden**, *Prospects for building a hydrogen energy infrastructure*. Annu Rev Energ Env 24(1999)227-279
10. **P. Jena**, *Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future*. J Phys Chem Lett 2(2011)206-211
11. **L. Zhou**, *Progress and problems in hydrogen storage methods*. Renew Sustain Energy Rev 9(2005)395-408
12. **P. Chen, M. Zhu**, *Recent progress in hydrogen storage*. Materials Today 11(2008)36-43
13. **W. Grochala, P. P. Edwards**, *Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen*. Chem Rev 104(2004)1283-1315
14. **L. Schlapbach, A. Züttel**, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature 414(2001)353-358
15. **G. Sandrock**, *A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view*, J Alloys Comp 293-295(1999)877-888
16. **J. E. Huheey**, *Inorganic Chemistry*. New York: Harper&Row (1983)
17. **P. Rittmeyer, U. Wietellman**, *Hydrides. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH A13(2002)
18. **V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen**, *Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review*. Int J Energy Res 31(2007)637-663
19. **T. Graham**, *On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa*. Phil Trans R Soc Lond 156(1866)399-439
20. **G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb Jr**, *The system zirconium-nickel and hydrogen*. J Phys Chem 62(1958)76-79
21. **J. J. Reilly, R. H. Wiswall**, *The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper*. Inorg Chem 6(1967)2220-2223
22. **J. J. Reilly, R. H. Wiswall**, *The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄*. Inorg Chem 7(1968)2254-2256

23. **J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers, H. C. A. M. Bruning**, *Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds*. Philips Res Rep 133-140(1970)133-140.
24. **N. Furukawa**, *Development and commercialization of nickel-metal hydride secondary batteries*. J Power Sources 51(1994)45-59
25. **X. Zhao, L. Ma**, *Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries*. Int J Hydrogen Energy 34(2009)4788-4796
26. **G. Sandrock, R. C. Bowman Jr**, *Gas-based hydride applications: recent progress and future needs*. J Alloys Compd 356,357(2003)794-799
27. **R. C. Bowman Jr, B. Fultz**, *Metallic hydrides I: hydrogen storage and other gas phase applications*. MRS bull 27(2002)688-693
28. **P. Muthukumar, M. Groll**, *Metal hydride based heating and cooling systems: A review*. Int J Hydrogen Energy 35(2010)3817-3831
29. **S. Miura, A. Fujisawa, M. Ishida**, *A hydrogen purification and storage system*. Int J Hydrogen Energy 37(2012)2794-2799
30. **D. G. Ivey, D. O. Northwood**, *Crystal structure, electron-to-atom ratio and hydrogen storage capacity of zirconium based intermetallic laves phases*. Mater Lett 2(1983)160-164
31. **J. E. Lennard-Jones**, *Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces*. Trans. Faraday Soc 28(1932)333-359
32. **A. Centrone, L. Brambilla, G. Zerbi**, *Adsorption of H₂ on carbon-based materials: a Raman spectroscopy study*. Phys Rev B 71(2005)245406:1-7
33. **G. Stan, M. W. Cole**, *Hydrogen adsorption in nanotubes*. J Low Temp Phys 110(1998)539-544
34. **Y. Fukai**, *Site occupancy and phase stability of some metal hydrides*. Z Phys Chem 164(1989)165-174
35. **M. Hirscher [ed.]**, *Handbook of Hydrogen*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010)
36. **G. Sandrock**. *State-of-the-art review of hydrogen storage in reversible metalhydrides for military fuel cell applications*. Arlington: Department of the Navy, Office of Naval Research, Ballston Tower One (1997)
37. **S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl**, *Using first principles calculations to identify new destabilized metal hydride reactions for reversible hydrogen storage*. Phys Chem Chem Phys 9(2007)1438-1452
38. **L. G. Hector Jr, J. F. Herbst**, *Density functional theory for hydrogen storage materials: successes and opportunities*. J Phys: Condens Matter 20(2008)064229
39. **J. Bloch, M. H. Mintz**, *Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review*. J Alloys Compd 253-254(1997)529-541
40. **H. C. Siegman, L. Schlapbach, C.R. Brundle**, *Self Restoring of the Active Surface in the Hydrogen Sponge LaNi₅*. Phys Rev Lett 40(1978)972-975
41. **A. Krozer, B. Kasemo**, *Hydrogen uptake by Pd-coated Mg: absorption-decomposition isotherms and uptake kinetics*. J. Less Common Metals 160(1990)323-342
42. **G. Kuus, W. Martens**, *Nickel as a catalyst for the reaction of hydrogen with zirconium*. J Less Common Metals 75(1980)111-118
43. **B. Kasemo, E. Tornqvist**, *The kinetics of hydrogen interaction with TiH_x films, 0 ≤ x ≤ 2*. Appl Surface Sci 3(1979)307-328

44. **A. A. Bulbich**, *Effect of dissolved hydrogen on the ductile properties of metals as a result of nucleation on dislocations*. J Alloys Compd 196(1993)29-36
45. **M. H. Mintz, J. Bloch**, *Evaluation of the kinetics and mechanisms of hydriding reactions*. Prog Solid State Chem 16(1985)163-194
46. **H. N. Cui, J. L. Luo, K. T. Chuang**, *Study of hydrogen diffusion in α - and β -phase hydrides of Mg_2Ni alloy by microelectrode technique*. J Electroanalytical Chem 503(2001)92-98
47. **M. H. Mintz, Y. Zeiri**, *Hydriding kinetics of powders - a review*. J Alloys Compd 216(1994)159-175
48. **B. R. Simonović, S. Mentus, R. Dimitrijević, M. V. Šušić**, *Multiple hydriding/dehydriding of $Zr_{1.02}Ni_{0.98}$ alloy*. Int J Hydrogen Energy 24(1999)449-454
49. **A. Khawam, D. R. Flanagan**, *Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals*. J Phys Chem B 110(2006)17315-17328
50. **M. Born, R. Oppenheimer**, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Ann Phys 84(1927)457-484
51. **P. Hohenberg, W. Kohn**, *Inhomogeneous electron gas*. Phys Rev 136(1964)B864-871
52. **W. Kohn, L. J. Sham**, *One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas*. Phys Rev 140(1965)A1133
53. **W. Kohn**, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals*. Rev Mod Phys 71(1999)1253-1266
54. **H. Eschrig**, *The Fundamentals of Density Functional Theory*. Dresden: Institute for Solid State and Materials Research Dresden, University of Technology Dresden (2003)
55. **L. H. Thomas**, *The calculation of atomic fields*. Proc Cambridge Philos Soc 23(1927)542-548
56. **E. Fermi**, *Uno modello statistico per la determinazione d'alcune proprietà dell'atomo*. Atti Accad Naz Lincei 6(1927)602-607
57. **D. R. Hartree**, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*. Proc Cambridge Philos Soc 24(1928)89-110
58. **J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais**, *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Phys Rev B 46(1992)6671-6687
59. **B. Hammer, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov**, *Role of non-local exchange correlation in activated adsorption*. Phys Rev Lett 70(1993)3971-3974
60. **D. R. Hamann**, *Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions*. Phys Rev Lett 76(1996)660-663
61. **D. J. Singh**, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*. Massachusetts: Kluwer academic publishers (1994)
62. **J. C. Slater**, *Wave Functions in a Periodic Potential*. Phys Rev 51(1937)846-851
63. **W. C. Herring**, *A new method for calculating wave functions in crystal*. Phys Rev 57(1940)1169-1177
64. **J. C. Phillips**, *Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential*. Phys Rev 112(1958)685-695
65. **E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman**, *Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule*. Phys Rev B 24(1981)864-875

66. **S. Blügel, G. Bihlmayer**, Full-Potential Linearized Augmented Planewave. *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* Jülich: John von Neumann Institute for Computing 31(2006)85-129
67. **P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz**. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Wien: Karlheinz Schwarz, Techn Universität Wien (2001) ISBN 3-9501031-1-2
68. **K. Schwarz**, *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k*. *J Sol Stat Chem* 176(2003)319-328
69. **K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen**, *Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences*. *Comput Phys Commun* 147(2002)71-76
70. **G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström**, *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*. *Phys Rev B* 64(2001)195134-1-9
71. **E. Sjöstedt, L. Nordström, D. L. Singh**, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. *Solid State Commun* 114(2000)15-20
72. **P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen**, *Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations*. *Phys Rev B* 49(1994)16223-16233
73. **C. G. Broyden**, *A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations*. *Math Comp* 19(1965)577-593
74. **R. Yu, D. Singh, H. Krakauer**, *All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method*. *Phys Rev B* 43(1991)6411-6422
75. **M. Weinert, E. Wimmer, A. J. Freeman**, *Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces*. *Phys Rev B* 26(1982)4571-4578
76. **M. Bououdina, D. Grant, G. Walker**, *Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties*. *Int J Hydrogen Energy* 31(2006)177-182
77. **S. F. Matar**, *Intermetallic hydrides: A review with ab initio aspects*. *Prog Sol Stat Chem* 38(2010)1-37
78. **H. Smitson, C. A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, G. Ceder**, *First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides*. *Phys Rev B* 66(2002)1441071-10
79. **M. Gupta**, *Electronic structure and stability of hydrides of intermetallic compounds*. *J Alloys Compd* 293-295(1999)190-201
80. **A.C. Switendick**. *Band structure calculations for metal hydrogen systems*. *Z Phys Chem Neue Folge* 117(1979) 89-112
81. **D. G. Westlake, H. Shaked, P. R. Mason, B. R. McCart, M. H. Mueller, T. Matsumoto, and M. Amano**, *Interstitial site occupation in ZrNiH*. *J Less Common Met* 88(1982)17-23
82. **B. Hammer, J. K. Nørskov**, *Why gold is the noblest of all the metals*. *Nature* 376(1995)238-240
83. **W. L. Korst**, *The crystal structure of NiZrH₃*. *J Phys Chem* 66(1962)370-372
84. **S.W. Peterson, V. N. Sadana, W. L. Korst**, *Neutron diffraction study of nickel zirconium hydride*. *J Phys (Paris)* 25(1964)451-453
85. **T. Schober, R. Hempelmann, T. J. Udovic**, *Hydrogen sites in ZrCoH₃ by neutron vibrational spectroscopy*. *Z Phys Chem* 179(1993)211-215
86. **M. Bououdina, B. Lambert-Andron, B. Ouladdiaf, S. Pairis, D. Fruchart**, *Structural investigations by neutron diffraction of equi-atomic Zr–Ti(V)–Ni(Co) compounds and their related hydrides*. *J Alloys Compd* 356(2003)54-58

87. **M. E. Kirkpatrick, D. M. Bailey, J.F. Smith**, *The structures of NiZr₂, NiZr and their hafnium analogs*. Act Crystallog 15(1962)252-255
88. **D. G. Westlake**, *Stoichiometries and interstitial site occupation in the hydrides of ZrNi and other isostructural intermetallic compounds*. J Less Common Met 75(1980)177-185
89. **R. Kronschi, T. Schober**, *A transmission electron microscopy and differential thermal analysis study of the NiZr-H system*. J Alloys Compd 205(1994)175-178
90. **V. N. Verbetsky, E. A. Movlaev**, *Synthesis and transformations of hydrides under high quasihydrostatic pressures*. J Alloys Compd 253-254(1997)38-40
91. **I. Jacob, J. M. Bloch**, *Interstitial site occupation of hydrogen atoms in intermetallic hydrides: ZrNiH_x case*. Solid State Commun 42(1982)541-545
92. **N. L. Adolphi, S. Badola, L. A. Browder, R. C. Bowman Jr**, *Magic-angle spinning NMR study of deuterium site occupancy and dynamics in ZrNiD1.0 and ZrNiD3.0*. Phys Rev B 65(2002)243011-9
93. **H. Wu, W. Zhou, T. J. Udovic, J. J. Rush, T. Yildirim, Q. Huang, R. C. Bowman Jr**, *Structure and interstitial deuterium sites of β-phase ZrNi deuteride*. Phys Rev B 75(2007)0641051-7
94. **W. Luo, A. Craft, T. Kuji, H. S. Chung, T. B. Flanagan**, *Thermodynamic characterization of the ZrNiH system by reaction calorimetry and P-C-T measurements*. J Less Common Met 162(1990)251-266
95. **K. Watanabe, K. Tanaka, M. Matsuyama, and K. Hasegawa**, *Zr-Ni alloys as candidate getter materials for tritium processing*. Fusion Eng Des 18(1991)27-32
96. **J. S. Cantrell, R. C. Bowman Jr, L. A. Wade, S. Luo, J. S. Clewley, T. B. Flanagan**, *Thermodynamic properties and the degradation of ZrNiH_x at elevated temperatures*. J Alloys Compd 231(1995)518-523
97. **J. Nei, K. Young, R. Regmi, G. Lawes, S.O. Salley, K.Y.S. Ng**, *Gaseous phase hydrogen storage and electrochemical properties of Zr₈Ni₂₁, Zr₇Ni₁₀, Zr₉Ni₁₁, and ZrNi metal hydride alloys*. Int J Hydrogen Energy 37(2012)16042-16055
98. **S. Spriano, F. Rosalbino, M. Baricco, P. V. Morra, E. Angelini, C. Antonione, J.-M Siffre, P Marcus**, *Surface and electrochemical characterization of Ni-Zr intermetallic compounds*. Intermetallics 8(2000)299-304
99. **R. Griessen, A. Driessen, D. G. de Groot**, *Search for new metal-hydrogen systems for energy storage*. J Less Comm Met 103(1984)235-244
100. **P. Dantzer, P. Millet**, *Advances in hydride phase growth: Automatic high precision calorimeter-volumetric devices, for thermodynamic and kinetics analyses*. Rev Sci Instrum 71(2000)142-153
101. **P. Dantzer, P. Millet, T. Flanagan**, *Thermodynamic characterization of hydride phase growth in ZrNi-H₂*. Metall Mater Trans A 32A(2001)29-38
102. **N. Michel, S. Poulat, P. Millet, P. Dantzer, L. Priester, M. Gupta**, *ZrNi-H : microstructural analysis of the thermodynamically controlled hydride phase growth, and electronic properties*. J Alloys Compd 330-332(2002)280-286
103. **P. Millet, P. Dantzer**, *Hydriding kinetics analysis by the frequency response method. Application to the ZrNi-H (g) system*. J Alloys Compd 330-332(2002)476-482
104. **B. R. Simonović, S. V. Mentus, M. V. Šušić**, *Examination of the kinetics of Zr_{1.02}Ni_{0.98} alloy hydriding*. J Serb Chem Soc 64(1999)745-752
105. **J. M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan**, *Hydrogen absorption properties of several intermetallic compounds of the Zr-Ni system*. J Alloys Compd 231(1995)494-497

106. **S. F. Matar**, *First principles studies of ZrNi and ZrNiH₃*. Chem Phys Lett 473(2009)61-65
107. **Y. Bouhadda, A. Rabehi, Y. Boudouma, N.Fenineche, S.Drablia, H. Meradji**, *Hydrogen solid storage: First-principles study of ZrNiH₃*. Int J Hydr Energy 34(2009)4997-5002
108. **I. E. Nemirovskaya, V. V. Lunin**, *Phase transitions in intermetallic compounds of CrB-type structure during hydrogen sorption*. J Alloys Compd 209(1994)93-97
109. **I. E. Nemirovskaya, A. M. Alekseev, V. V. Lunin**, *Thermodynamics of processes of hydrogen sorption by hydrides of intermetallic compounds of CrB structural type*. J Alloys Compd 177(1991)1-15
110. **X. Q. Chen, R. Podloucky**, *Miedema's model revisited: The parameter ϕ^* for Ti, Zr, and Hf*. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 30(2006)266-269
111. **Q. Guo, O. J. Kleppa**, *The standard enthalpies of formation of the compounds of early transition metals with late transition metals and with noble metals as determined by Kleppa and co-workers at the University of Chicago — A review*. J Alloys Compd 321(2001)169-182
112. **R. M. Van Essen, K. H. J. Buschow**, *Hydrogen absorption in various zirconium- and hafnium-based intermetallic compounds*. J Less Common Met 64(1979)277-284
113. **D. Mukai, H. Miyata, K. Aoki**, *Hydrogen absorption and desorption properties of Hf based intermetallic compounds*. J Alloys Compd 293-295(1999)417-420
114. **I. Yaar, D. Cohen, I. Halevy, S. Kahane, H. Ettetdgui, R. Aslanov, Z. Berant**, *TDPAC study of hydrogen uptake process in HfNi*. Hyperfine Interact 159(2004)351-356
115. **S. Yang, F. Aubertin, P. Rehbein, U. Gonser**, *A study of HfNi, HfCo and their hydrides by means of Mossbauer spectroscopy*. Hyperfine interact 69(1991)537-540
116. **F. Cuevas, M. Latroche, A. Percheron-Guégan**, *Relationship between polymorphism and hydrogenation properties in Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni alloy*. J Alloys Compd 404-406(2005)545-549
117. **F. Cuevas, M. Latroche, F. Bourée-Vigneron, A. Percheron-Guégan**, *A conjoint XRD–ND analysis of the crystal structures of austenitic and martensitic Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni hydrides*. J Solid State Chem 179(2006)3295-3307
118. **B. Guiose, F. Cuevas, B. Décamps, A. Percheron-Guégan**, *Solid–gas and electrochemical hydrogenation properties of pseudo-binary (Ti,Zr)Ni intermetallic compounds*. Int J Hydrogen Energy 33(2008)5795-5800
119. **B. Guiose, F. Cuevas, B. Décamps, E. Leroy, A. Percheron-Guégan**, *Microstructural analysis of the ageing of pseudo-binary (Ti,Zr)Ni intermetallic compounds as negative electrodes of Ni-MH batteries*. Electrochim Act 54(2009)2781–2789
120. **J. J. Reilly, R. H. Wiswall**, *Formation and properties of iron titanium hydride*. Inorg Chem 13(1974)218-222
121. **M. Gupta, E. Rodriguez**, *Recent investigations of the electronic structure of hydrides of intermetallic compounds*. J Alloys Compd 219(1995)6-9
122. **P. Thompson, F. Reidinger, J. J. Reilly, L. M. Corliss, J. M. Hastings**, *Neutron diffractin study of alpha-iron titanium deuteride*. J Phys F: Metal Phys 10(1980)L57-L59
123. **H. Wenzl**, *FeTi and lithium hydrides: Properties and applications for hydrogen generation and storage*. J. Less Common Metals 74(1980)351-361

124. **R. Wakabayashi, S. Sasaki, T. Akiyama**, *Self-ignition combustion synthesis of oxygen-doped TiFe*. Int J Hydrogen Energy 34(2009)5710-5715
125. **T. Saito, T. Yokoyama, A. Takasaki**, *Hydrogenation of TiNi shape memory alloy produced by mechanical alloying*. J Alloys Compd 509(2011)S779-S781
126. **D. Noreus, P.E. Werner, K. Alasafi, E. Schmidt-Ihn**, *Structural studies of TiNiH*. Int J Hydrogen Energy 10(1985)547-550
127. **J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, G. Lorthioir, P. Ochin, D. Colin**, *Structural study of the hydrides NiTiH_x (x=1.0 and 1.4)*. J Alloys Compd 196(1993)127-132
128. **S. K. Wu, C. M. Wayman**, *Interstitial ordering of hydrogen and oxygen in TiNi alloys*. Act Metallurg 36(1988)1005-1013
129. **D. B. Kang**, *The bonding of interstitial hydrogen in the NiTi intermetallic compound*. Bulletin of the Korean Chemical Society 27(2006)2045-2050
130. **A. Moitra, K. Solanki, M. Horstemeyer**, *The location of atomic hydrogen in NiTi alloy: A first principles study*. Comput Mater Sci 50(2011)820-823
131. **S. E. Kulkova, D. V. Valujsky, J. S. Kim, G. Lee, Y. M. Koo**, *Electronic structure of binary and ternary Ti-based shape-memory alloys*. Solid State Commun 119(2001)619-623
132. **R. Schmidt, M. Schlereth, H. Wipf, W. Assmus, M. Mullner**, *Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi*. J Phys: Condens Matter 1(1989)2473-2482
133. **A. Pelton, C. Trépanier, X.Y. Gong, A. Wick, K. C. Chen**, *Structural and Diffusional Effects of Hydrogen in TiNi*. Monterey, CA: Proceedings of SMST-2003.
134. **R. Burch, N. B. Mason**, *Absorption of hydrogen by titanium-cobalt and titanium-nickel intermetallic alloys. Part 1. - Experimental results*. J Chem Soc, Faraday Trans: Phys Chem Condens Phas 75(1979)561-577
135. **E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis, M. H. Schaefer**, *Electrocatalysis in the nickel titanium system*. Energy Conversion 10(1970)183-184
136. **B. Drenchev, T. Spassov**, *Influence of B substitution for Ti and Ni on the electrochemical hydriding of TiNi*. J Alloys Compd 474(2009)527-530
137. **S. Wakao, Y. Yonemura, H. Nakano, H. Schumada**, *Electrochemical capacities and corrosion of TiNi_x and its zirconium-substituted alloy hydride electrodes*. J Less Common Met 104(1984)365-373
138. **Q. A. Zhang, Y. Q. Lei, C. S. Wang, F. S. Wang, Q. D. Wang**, *Structure of the secondary phase and its effects on hydrogen-storage properties in a Ti_{0.7}Zr_{0.2}V_{0.1}Ni alloy*. J Pow Sources 75(1998)288-291
139. **M. Makowiecka, E. Jankowska, I. Okonska, M. Jurczyk**, *Effect of Zr additions on the electrode characteristics of nanocrystalline TiNi-type hydrogen storage alloys*. J Alloys Compd 388(2005)303-307
140. **N. V. Krstajić, B. N. Grgur, M. Zdujić, M. V. Vojnović, M. M. Jakšić**, *Kinetic properties of the Ti-Ni intermetallic phases and alloys for hydrogen evolution*. J Alloys Compd 257(1997)245-252
141. **I. Saldan**, *Primary estimation of metal hydride electrode performance*. J Solid State Electrochem 14(2010)1339-1350
142. **T. I. Bratanich**, *Thermodynamic analysis of the formation and decomposition of intermetallic hydrides*. Powder Metall Metal Ceramics 49(2011)695-701
143. **B. Abrashev, T. Spassov, S. Bliznakov, A. Popov**, *Microstructure and electrochemical hydriding/dehydriding properties of ball-milled TiFe-based alloys*. Int J Hydrogen Energy 35(2010)6332-6337

144. **I. Saita, M. Sato, H. Uesugi, T. Akiyama**, *Hydriding combustion synthesis of TiFe*. J Alloys Compd 446-447(2007)195-199
145. **Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, K. Oguro, M. Nakane**, *Development of mischmetal-nickel and titanium-cobalt hydrides for hydrogen storage*. J Less Common Met 74(1980)271-277
146. **H. Hotta, M. Abe, T. Kuji, H. Uchida**, *Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying*. J Alloys Compd 439(2007)221-226
147. **B. L. Chu, S. M. Lee, T. P. Perng**, *Preparation and hydrogen absorption property of amorphous Ti₅₀Fe₅₀*. Int J Hydrogen Energy 16(1991)413-416
148. **B. L. Chu, S. M. Lee, T. P. Perng**, *Formation of amorphous Ti-Fe alloys by mechanical alloying*. J Appl Phys 69(1991)4211-4215
149. **S.M.Lee, T.P. Perng**, *Microstructural correlations with the hydrogenation kinetics of FeTi_{1+x} alloys*. J Alloys Compd 177(1991)107-118
150. **S. M. Lee, T. P. Perng, H. K. Juang, S. Y. Chen, W. Y. Chen, S. E. Hsu**, *Microstructures and hydrogenation properties of TiFe_{1-x}M_x alloys*. J Alloys Compd 187(1992) 49-57
151. **S. M. Lee, T. P. Perng**, *Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe_{1-x}M_x (M=Ni, Co, Al) alloys*. J Alloys Compd 291(1999)254-261
152. **S. M. Lee, T. P. Perng**, *Effects of boron and carbon on the hydrogenation properties of TiFe and Ti_{1.1}Fe*. Intl J Hydrogen Energy 25(2000)831-836
153. **A. Guéguen, M. Latroche**, *Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds TiFe_{0.9}V_x and TiFe_{0.8}Mn_{0.1}V_x (x = 0, 0.05 and 0.1)*. J Alloys Compd 509(2011)5562-5566
154. **N. Nishimiya, T. Wada, A. Matsumoto, K. Tsutsumi**, *Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi*. J Alloys Compd 313(2000)53-58
155. **B. K. Singh, A. K. Singh, O. N. Srivastava**, *On the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of Fe_{1-x}Ti_{1+y}Ni_x (x = 0.2, y= 0.3) hydrogen storage material*. Int J Hydrogen Energy 22(1997)805-808
156. **M. Jurczyk**, *Nanocrystalline metal hydride electrode materials*. Curr Top Electrochem 9(2003)105-116
157. **M. Jurczyk, E. Jankowska, M. Makowiecka, I. Wieczorek**, *Electrode characteristics of nanocrystalline TiFe-type alloys*. J Alloys Compd 354(2003)1-4
158. **M. H. Mintz, S. Vaknin, S. Biderman, Z. Hadari**, *Hydrides of ternary TiFe_xM_{1-x} (M=Cr, Mn, Co, Ni) intermetallics*. J Appl Phys 52(1981)463-467
159. **M. Bououdina, D. Fruchart, S. Jacquet, L. Pontonnier, J. L. Soubeyrou**, *Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe*. Int J Hydrogen Energy 24(1999)885-890.
160. **H. Miyamura, M. Takada, K. Hirose, S. Kikuchi**, *Metal hydride electrodes using titanium-iron-based alloys*. J Alloys Compd 356-357(2003)755-758
161. **L. I. Duarte, U. E. Klotz, C. Leinenbach, M. Palm, F. Stein, J.F. Löffler**. *Experimental study of the Fe-Ni-Ti system*. Intermetallics 18(2010)374-384
162. **A. Kocjan, A. Gradišek, N. Daneu, T. Apih, P. J. McGuinness, S. Kobe**, *Structural and magnetic changes in hydrogenated TiFe_{1-x}Ni_x alloys*. J Magnetism Magnetic Mat 324(2012)2043-2050
163. **T. Abe, K. Tanaka, M. Shimotomai, M. Doyama**, *Structure and stability of hydrided FeNiTi compounds studied by X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy*. Trans Japan Inst Metals 28(1987)861-868

164. **H. Yukawa, T. Matsumura, M. Morinaga**, *Chemical bond state and hydride stability of hydrogen storage alloys*. J Alloys Compd 293-295(1999)227-230
165. **A. Szajek, M. Jurczyk, E. Jankowska**, *The electronic and electrochemical properties of the TiFe-based alloys*. J Alloys Compd 348(2005)285-292
166. **A. Kinaci, M. K. Aydinol**, *Ab initio investigation of FeTiH system*. Int J Hydrogen Energy 32(2007)2466-2474
167. **T. Nambu, H. Ezaki, H. Yukawa, M. Morinaga**, *Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure*. J Alloys Compd 293-295(1999)213-216
168. **H. J. Liu, Y. Ye**, *Electronic structure and stability of Ti-based shape memory alloys by LMTO-ASA*. Solid State Commun 106(1998)197-202
169. **H. Yukawa, Y. Takahashi, M. Morinaga**, *Electronic structures of hydrogen storage compound, TiFe*. Comput Mater Sci 14(1999)291-294
170. **P. G. Gonzales-Ormeño, C. G. Schön**. *Electron theoretical investigation of the stability of the B2-TiFe compound*. J Alloys Compd 470(2009)301-305
171. **A. Kinaci, M. K. Aydinol**, *An ab initio study of dissociative adsorption of H₂ on FeTi surfaces*. Int J Hydrogen Energy 35(2010) 1681-1692
172. **J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof**, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys Rev Lett 77(1997)pp. 3865-3868
173. **F. Birch**, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*. Phys Rev 71(1947)809-824
174. **X. Huang, G. J. Ackland, K. M. Rabe**, *Crystal Structures and shape memory behaviour of NiTi*. Nat Mater 2(2003) 307-311
175. **J. L. Murray**. Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys. Metals Park: ASM International (1987)
176. **M. Jurczyk, E. Jankowska, M. Nowak, J. Jakubowic**, *Nanocrystalline titanium-type metal hydride electrodes*. J Alloys Compd 336(2003)265-269
177. **P. Blaha**, *Calculations of Mössbauer parameters in solids by DFT bandstructure calculations*. Journal of Physics: Conference Series 217(2010)012009 1-6
178. **M. Singh, I. P. Jain**, *Mössbauer and positron life-time studies of FeTi and Fe₄₆Ti₅₀Mn₄ hydride systems*. Int J Hydrogen Energy 21(1996) 367-372
179. **S. S. Meena, P. Das, A. Kumar, S. Banerjee, C. G. S. Pillai, S. M. Yusuf**, *Structural and Mössbauer spectroscopic study of cubic phase hydrogen storage alloys Ti₂Nb_{1-x}Fe_x*. AIP Conf Proc 1512(2012)1096-1097
180. **R. Griessen, A. Driessen**, *Heat of formation and band structure of binary and ternary metal hydrides*. Phys Rev B 30(1984)4372-4381
181. **D. Lj. Stojić, S. V. Kumrić, J.N. Belošević-Čavor, J. S. Radaković, B. Đ. Cekić, S.V. Mentus**, *Hydridic, thermodynamic and kinetic properties of Hf₂Ni intermetallic phase*. Int J Hydrogen Energy 34(2009)3764-3770
182. **C. Kittel**. *Introduction to solid state physics*. [trans.] Z.Popović A.Mutavdžić. Beograd: Savremena administracija (1970)
183. **F. Bloch**, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Z Phys 52(1929)555-600
184. **R. F. V. Bader**. *Atoms in molecules – a quantum theory*. Oxford: Oxford University Press, (1990)

10. ПРИЛОЗИ

III Семиемпиријски модели за предвиђање стабилности хидрида легура

Миедема и сарадници су развили модел за предвиђање енталпије формирања хидрида бинарних легура, заснован на праћењу ефекта легирања метала који формирају хидриде различитих стабилности. Разматрајући гранични случај АВ легуре (где метал А формира стабилан хидрид а метал В не формира хидрид) у којем би се при формирању хидрида легура распала ($AB_n + \frac{x}{2}H_2 \leftrightarrow AH_x + nB$), могуће је закључити да ће равнотежни притисак водоника сигурно бити већи него у случају формирања хидрида метала А ($A + \frac{x}{2}H_2 \leftrightarrow AH_x$). Из тог разлога легирање А са В увек има дестабилизујући ефекат на хидрид.

Уз додатне претпоставке Миедема и сарадници су разматрали и много чешћи случај када долази до формирања тернарног хидрида ($AB_n + xH_2 \leftrightarrow AB_nH_{2x}$) и по њиховом моделу, енталпија формирања тернарног хидрида је:

$$\Delta H(AB_nH_{2x}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_x) - \Delta H(AB_n) \quad (III.1)$$

Ова једначина се назива Миедеминим правилом обрнуте стабилности - постоји обрнута пропорционалност између стабилности легуре AB_n и одговарајућег хидрида AB_nH_{2x} . Први члан је негативан, други занемарљиво мали (позитиван или негативан), па следи да што је већа енталпија формирања почетног једињења (метал, легура) то ће одговарајући хидрид имати мању енталпију формирања [110].

У *d-band* моделу предложеном од стране Грајсена и Драјсена [180], сваки метал је окарактерисан разликом Фермијевог нивоа (E_F) и енергије најниже проводне зоне метала (E_s). За хидрид метала је у овом случају енталпија формирања:

$$\Delta H = \frac{n_s}{2} [\alpha(E_F - E_s) - \beta] \quad (III.2)$$

где је на основу експерименталних резултата вредност параметара α и β одређена као: $\alpha = 29,69 \text{ kJ/eVmolH}$, $\beta = -135 \text{ kJ/molH}$. Могуће је применити и на хидриде легура и слагање је генерално боље него за Миедемин модел.

П2 Механизми реакција хидрирања

Брзина реакције у чврстом стању се може у општем случају представити једначином [49]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-(E_a/RT)} f(\alpha) \quad (\text{П2.1.})$$

где је:

α - изреаговала фракција у времену t тзв. фактор конверзије

A - предекспоненцијални фактор

E_a -активациона енергија

R -гасна константа

T -апсолутна температура

$f(\alpha)$ -реакциони модел

За изотермалну реакцију интегрална форма горње једначине је [49]:

$$g(\alpha) = Ae^{-(E_a/RT)} = kt \quad (\text{П2.2})$$

где је:

k -константа брзине

Фактор конверзије, α , може се израчунати на различите начине. У нашем случају рачунат је на основу почетног притиска водоника у систему, притиска у сваком тренутку и крајњег притиска (притисак који одговара завршетку апсорпције), или као:

$$\frac{H}{M}(t) / \frac{H}{M}(\text{макс.}) \quad (\text{П2.3})$$

У табели П2 су дати различити реакциони механизми; видимо да форма једначине (П2.2) претпоставља линеарну зависност $g(\alpha)$ од времена, са нагибом једнаким константи брзине за дату реакцију. За дисоцијацију водоника на површини модел одговара хемијској реакцији првог реда [181].

Табела П2. Различити реакциони модели у диференцијалној и интегралној форми [49]

модел	диференцијална форма $f(\alpha)$	интегрална форма $g(\alpha)$
<i>модел нуклеације</i>		
Рп (power law) $n=2,3,4$	$n\alpha^{(n-1)/n}$	$\alpha^{1/n}$
Аврами-Ерофејев-п (Avrami-Erofeev) $n=2,3,4$	$n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
Прут-Томкинс (Prout-Tompkins)	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]+c$
<i>геометријски модели-контракција</i>		
контракција површине	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
контракција запремине	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>дифузиони модели</i>		
1D дифузија	$1/(2\alpha)$	α^2
2D дифузија	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
3D дифузија (Jander)	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Гинслинг-Брунстеин (Ginstling-Brounshtein)	$3/[2((1-\alpha)^{1/3}-1)]$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
<i>модел реда реакције (хемијска реакција)</i>		
Нултог реда	1	α
Првог реда	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Другог реда	$(1-\alpha)^2$	$\left[\frac{1}{1-\alpha}\right]-1$
Трећег реда	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$

ПЗ: Кристали и Блохова теорема

Јединствена карактеристика која разликује кристале од свих других модификација материје је дискретна транслациона симетрија [182], како самог кристала као тела тако и свих опсервабли (нпр. густине наелектрисања). Густина наелектрисања има периодичност кристалне решетке, а исту периодичност имају и ефективни потенцијал и једноелектронски КШ хамилтонијан у КШ једначини (једначина 3.22). Транслациона инваријантност густине наелектрисања кристала потиче од одговарајуће симетрије хамилтонијана, али је њене основне карактеристике могуће разумети и са чисто геометријског становишта. По кристалографском моделу идеалног кристала, он је састављен од атома придружених чворовима решетке¹, а са овог, математичког, становишта транслациона симетрија је еквивалентна постојању тачака решетке које задовољавају услов да цео кристал (па и потенцијал) изгледа исто при транслацији за вектор решетке, \vec{T} :

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^d n_{\mu i} \vec{a}_i \quad n_{\mu i} \in Z \quad (\text{ПЗ.1.})$$

где је:

d - димензија простора

\vec{a}_i - примитивни транслациони вектор решетке;

За сваки сет целих бројева, μ , $n_{\mu i}$, $i=1, \dots, d$ одређује јединствену тачку решетке.

Вектор реципрочне решетке дефинисан је као (2):

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{d_\nu} \vec{u}_\nu \quad (\text{ПЗ.2})$$

$$\text{тј. важи: } \vec{K} \cdot \vec{T} = 2\pi N \text{ тј. } \vec{K} = m_1 \vec{A}_1 + m_2 \vec{A}_2 + m_3 \vec{A}_3$$

(ПЗ.3)

где су: m_1, m_2, m_3 су произвољни цели бројеви

¹ кристална решетка је дефинисана са три основна вектора транслације: $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ тако да распоред атома посматран из било које тачке \vec{r} изгледа идентично као када се посматра из тачке \vec{r}' : $\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, где су: n_1, n_2, n_3 произвољни цели бројеви [182]

Очигледно, вектори \vec{K} су таласни вектори равних таласа $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ који се крећу правцем \vec{u}_v и имају таласну дужину d_v и важи:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{T})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (\text{П. 3.4})$$

за свако \vec{r} и сваки вектор решетке \vec{T} . За реципрочну решетку такође постоји примитивна јединична ћелија, и ова Вигнер-Зајцова ћелија у реципрочном простору се зове прва Брилуенова зона. Потенцијална енергија идеалног кристала мора бити периодична функција са истим периодом као и решетка, $V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r})$ (због ове периодичности могуће је развити потенцијал у Фуријеов ред). Одговарајућа таласна једначина електрона у кристалу, $H(\vec{r})\Psi_{el}(\vec{r}) = E\Psi_{el}(\vec{r})$, такође мора бити транслационо инваријантна, што је еквивалентно захтеву да се, после транслације читавог кристала за неки вектор решетке, решења једначине:

$$\hat{H}(\vec{r} - \vec{T})\Psi_{el}(\vec{r} - \vec{T}) = E\Psi_{el}(\vec{r} - \vec{T}) \quad (\text{П3.5})$$

не мењају. Показано је [183] да било која таласна функција, Φ , у периодичном потенцијалу задовољава Блохову теорему:

$$\Phi(\vec{r} + \vec{T}, \vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}}\Phi(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{П3.6})$$

Φ су тзв. Блохове функције и оне су функције позиције у простору и таласног вектора (који обележава различита решења Шредингерове једначине за кристал) које су својствена стања транслационих оператора и свих оператора који са њима комутирају². Дакле, у општем случају таласна функција има различиту периодичност него решетка али је Блоховом теоремом дата веза између вредности таласне функције у еквивалентним тачкама решетке. Из једначине (П3.6.) видимо да се Блохове функције могу представити у облику производа периодичне функције u , која има периодичност кристалне решетке и равноталаса, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, где је \vec{k} било који вектор прве Брилуенове зоне:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{П3.7.})$$

Блохове функције одговарају бесконачном кристалу па се, из разлога нормализације таласних функција, обично разматра коначан кристал димензија $N = N_i * N_j * N_k$ ($N \rightarrow \infty$). Да би се очувала периодичност намећу се периодични гранични услови; ако постоји N_j ћелија дуж правца j макроскопског кристала тада

² нпр. хамилтонијан периодичног система

за свако $m \in N_j$ и свако j важи:

$$\begin{aligned}\Phi(\vec{r} + mN_j\vec{a}_j, \vec{k}) &= \Phi(\vec{r}, \vec{k}) \\ \Phi(\vec{r} + mN_j\vec{a}_j, \vec{k}) &= e^{imN_j\vec{a}_j \cdot \vec{k}} \Phi(\vec{r}, \vec{k}) \\ e^{imN_j\vec{a}_j \cdot \vec{k}} &= 1\end{aligned}\quad (\text{П3.8})$$

У општем случају, дозвољавајући translацију дуж сва три правца важи:

$$\vec{k} = \left(\frac{n_i}{N_i} \vec{b}_i + \frac{n_j}{N_j} \vec{b}_j + \frac{n_k}{N_k} \vec{b}_k \right) \quad (\text{П3.9.})$$

где се \vec{k} може интерпретирати као вектор у реципрчном простору. Све ове \vec{k} тачаке одговарају једној реципрчној ћелији, па како $N_i, N_j, N_k \rightarrow \infty$ тако и број \vec{k} тачака у јединичној реципрчној ћелији $\rightarrow \infty$ и \vec{k} се може сматрати за континуалну варијаблу. Блохове таласне функције имају интересантне translационе особине у реципрчном простору:

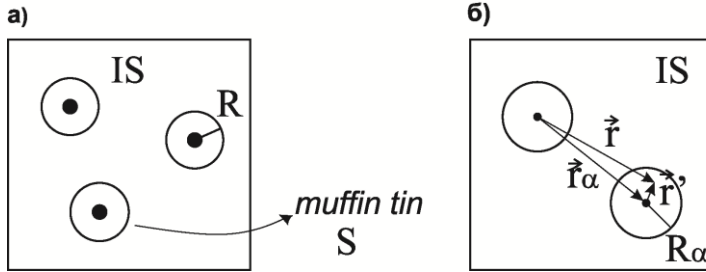
$$\Phi(\vec{r} + \vec{T}, \vec{k} + \vec{K}) = e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot (\vec{r} + \vec{T})} \Phi(\vec{r}, \vec{k} + \vec{K}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \Phi(\vec{r}, \vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{П3.10})$$

тј. $\Phi(\vec{r}, \vec{k} + \vec{K})$ се понаша као $\Phi(\vec{r}, \vec{k})$ па се обе могу повезати за исту \vec{k} тачку и обе су прихватљиве таласне функције за дато \vec{k} . Овакво понашање Блохових функција у реципрчном простору има значајну последицу да се решавање таласне једначине електрона у кристалу може свести на разматрање само прве Брилуенове зоне.

П4. Метод (линеаризованих) проширених равних таласа

Иако су равни таласи добар базисни сет у периодичном потенцијалу (3.26), нису практични за развијање таласних функција електрона у близини језгра. Метод линеаризованих проширених равних таласа [68] и проширених равних таласа са локалним орбиталама (APW+lo) су модификација методе проширених равних таласа [62]. По речима Слејтера, APW метод је развијен „узимајући у обзир да су у близини атомског језгра потенцијал и таласне функције слични онима у атому - брзо варирајући али скоро сферни, док су у интерстицијалном простору између атома и потенцијал и таласне функције глаткије“. У складу са тим, простор је подељен на регионе: атомске сфере центриране око атомских места и интерстицијални простор, слика П4. За конструкцију базисних функција

користи се МТ апроксимација у складу са којом се претпоставља сферно симетричан потенцијал унутар сфера и константан потенцијал ван њих, једначина (3.35).



Слика П4. а) подела простора на регионе; б) дефинисање различитих координатних система за развој проширених равних таласа

Таласне функције електрона у кристалу, $\psi_{\vec{k}}^n$ развијене су у базису проширених равних таласа, $\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}$:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} \phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) \quad (П4.2)$$

Проширен равни талас дефинисан је као:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R, \end{cases} \quad (П4.3)$$

где је:

Ω - запремина ћелије

A_{lm} – коефицијент развоја

$u_l^\alpha(r, E)$ регуларно решење радијалне једначине слободног атома:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (П4.4)$$

где је:

E - параметар

$V(r)$ - сферна компонента потенцијала у сфери (подразумевају се Ридбергове јединице)

У једначини (П4.3) $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ и E су непознате. Оваква двојна репрезентација не осигурава континуитет на граници сфере, па се то постиже дефинисањем A_{lm} кроз развој равних таласа у сферне хармонике и условом да се равни талас ван сфере поклапа са функцијом унутар сфере:

$$A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi^{1/2}}{v^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_m^{l*}(\widehat{\vec{k} + \vec{K}}) \quad (П4.5)$$

Стога је КШ орбитала потпуно одређена коефицијентима равних таласа $c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}}$ и енергијским параметрима, E . Ово су варијациони параметри у APW методу. Индивидуалне функције, обележене са \vec{K} , састоје се од једног равног таласа у интерстицијалном региону који одговара радијалним функцијама у сфери.

Проблем APW метода је што је радијалну функцију $u_l^\alpha(r, E)$ датог APW-а потребно конструисати на својственој енергији КШ орбитале, $\varepsilon_{\vec{k}}^n$, која је уствари непозната и добија се решавањем саме једначине – зато је и њу потребно пронаћи као самоусаглашено решење. Полази се од неке пробне E , што значајно компликује прорачун. Метод у којем се тражење енергије избегава процедуром линеаризације је тзв. LAPW метод. Радијална таласна функција је развијена у Тејлоров ред у околини тзв. енергије линеаризације:

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_l) + (E_l - E) \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_l} + \sigma(E_l - E)^2 \quad (\text{П4.6})$$

где је:

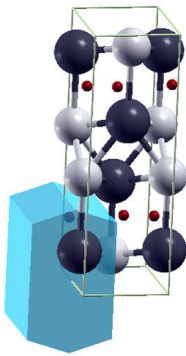
E_l -енергија линеаризације

LAPW базисне функције су такође равни таласи у интерстицијалном простору који се поклапају са квази-атомским функцијама које су унутар сфера уз захтев да су базисна ϕ -ја и њен први извод континуални на граници сфера.

П5. Електронска структура кристала

Електронска густина је основна величина у теорији функционала густине и као реална опсервабла може се користити за добијање нпр. статичких структурних фактора који се добијају и из XRD експеримената. Поређење је могуће вршити уз корекцију, с обзиром да су прорачуни увек на $T=0$ док се експерименти врше на коначним температурама.

Зонска структура одражава зависност својствених енергија електрона у кристалу од таласног вектора и обично се представља дуж високо-симетричних



праваца у првој Брилуеновој зони. Свакој својственој вредности $\varepsilon_n(\vec{k})^3$ одговара једноелектронска КШ орбитала, па је могуће израчунати атомске доприносе, а могуће је даље разложити наелектрисање на доприносе од парцијалних таласа: s-, p-, d-, f-.

Слика П5. Прва Брилуенова зона орторомбичне кристалне решетке, просторна група C_{2v}

³ band

Густина електронских стања (DOS⁴) представља број својствених стања електрона у читавој Брилуеновој зони у датом енергијском опсегу:

$$g(\varepsilon) = \sum_n \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k}))}{4\pi^3} d\vec{k} \quad (\text{П5.1})$$

и представља се као функција енергије. Густина електронских стања унутар атомске сфере може такође бити написана као сума по доприносима различитих l- карактера (парцијална густина електронских стања).

Тополошке особине расподеле електрона у кристалу могуће је одредити по Бадеровој теорији атома у молекулу [184]. Густина електрона је подељена, у јединичној ћелији, на регионе одвојене површима нултог флукса:

$$\nabla\rho(\vec{r}_s) \cdot \vec{n}(\vec{r}_s) = 0 \text{ за сваку тачку } \vec{r}_s \text{ на површини } S. \quad (\text{П5.2})$$

где је:

$\vec{n}(\vec{r}_s)$ - јединични вектор нормалан на површину у тачки \vec{r}_s .

Ове површине одвајају регионе, при чему сваки регион садржи једно језгро а по теорији се сматра да наелектрисање унутар овако дефинисаног простора припада одговарајућем атому. Критичне тачке густине наелектрисања (тачке у којима $\nabla\rho(\vec{r}_c) = 0$) су минимуми, максимуми и превојне тачке. Превојне тачке сматрају се везивним критичним тачкама јер је њихово присуство неопходан и довољан услов за постојање хемијске везе међу атомима. Интеракција међу атомима карактерише се вредношћу густине наелектрисања и њеног Лапласијана у везивним критичним тачкама.

Укупна енергија даје податак о релативној стабилности различитих фаза. Теорија функционала густине је теорија основног стања⁵ и даје енергију на температури T=0K без доприноса нулте вибрационе енергије, осим ако се она не израчуна посебним поступком. У циљу поређења укупних енергија добијених у различитим прорачунима и добијања термодинамичких параметара потребно је варијабилне параметре (нарочито величине атомских сфера, број равних таласа у развоју⁶, *k-mesh*⁷...) одржавати константним.

⁴ Density Of States

⁵ ground state theory

⁶ plane wave cutoff

⁷ изабрана мрежа k-тачака

П6 Израчуната Бадерова наелектрисања

Табела П6. Израчуната Бадерова наелектрисања (једнака разлици наелектрисања електрона неутралног атома и наелектрисања електрона тог атома у испитиваном кристалу, дефинисаног по Бадероваој теорији)

	Hf/e	Ni/e	H1/e	H2/e	Zr/e	Ti/e	Fe/e
HfNi	+1.37	-1.37					
HfNiH	+1.50	-1.06	-0.44				
HfNiH₂	+1.70	-0.62		-0.54			
HfNiH₃	+1.81	-0.31	-0.42	-0.54			
ZrNi		-1.31			+1.31		
ZrNiH		-0.99	-0.45		+1.44		
ZrNiH₃		-0.28	-0.42	-0.51	+1.74		
B190-TiNi		-1.22				+1.22	
B2-TiNi		-1.09				+1.09	
TiNiH		-0.79	-0.50			+1.29	
Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-m		-0.57			+0.52	+0.59	
Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-o		-1.23			+1.35	+1.17	
Ti_{0.67}Zr_{0.33}Ni-v		-1.27			+1.36	+1.22	
Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH		-0.92	-0.44		+1.47	+1.31	
Ti_{0.67}Zr_{0.33}NiH₃		-0.69	-0.4	-0.5	+1.77	+1.53	
TiFe_{0.75}Ni_{0.25}		-1.19				+1.17	-1.16
TiFe_{0.75}Ni_{0.25}H_{1.5}		-0.61	-0.44			+1.24	-0.57
TiFe_{0.50}Ni_{0.50}		-1.18				+1.17	-1.16
TiFe_{0.50}Ni_{0.50}H_{1.5}		-0.61	-0.43			+1.25	-0.59
TiFe_{0.25}Ni_{0.75}		-1.19				+1.18	-1.17
TiFe_{0.25}Ni_{0.75}H_{1.5}		-0.62	-0.43			+1.26	-0.59

П7 Енергије метала и изолованих атома

У табели П7 дате су израчунате укупне енергије елемената од интереса. Ti, Zr, Hf, Ni, Fe су, на температури 0K и при атмосферском притиску метали дефинисане кристалне структуре. Експериментални подаци о њиховој структури коришћени су као полазна тачка у прорачунима, а затим су оптимизоване запремина и параметри решетке да би се добила теоријска структура најниже енергије. Енергије атома Ti, Zr, Hf, Ni, Fe и H израчунате су конструисањем кубне суперћелије, странице 10\AA и постављањем атома у чворове решетке. Сматра се да је оваквим приступом могуће занемарити интеракцију атома и сматрати да је добијена енергија једнака укупној енергији изолованог атома у вакууму. Овако добијене енергије користе се за израчунавање кохезионих енергија. На исти начин израчуната је и укупна енергија молекула водоника, постављањем два атома водоника, на растојању једнаком експерименталној дужини везе, на ивице суперћелије.

Табела П7. Енергије метала (*m*), молекулског водоника и изолованих атома (*a*)

	<i>E</i> (Ry*)
Hf(m)	-30195.8802
Hf(a)	-30195.1742
Ni(m)	-3041.6684
Ni(a)	-3041.3167
H₂	-2.3275
H(a)	-0.9999
Zr(m)	-7198.4331
Zr(a)	-7197.9279
Ti(m)	-1707.6362
Ti(a)	-1707.1203
Fe(a)	-2545.2505

*1Ry=13.6eV

П8 РСТ криве TiFe-H и ZrNi-H система

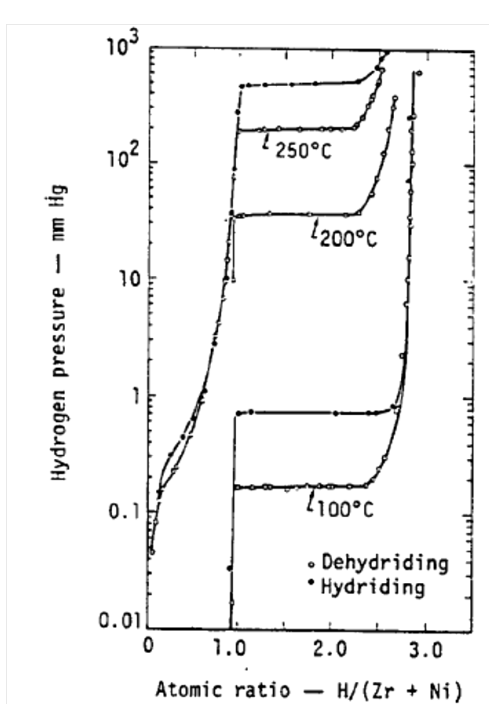


Figure 32
ZrNi-H Isotherms
(Libowitz, 58 (68))

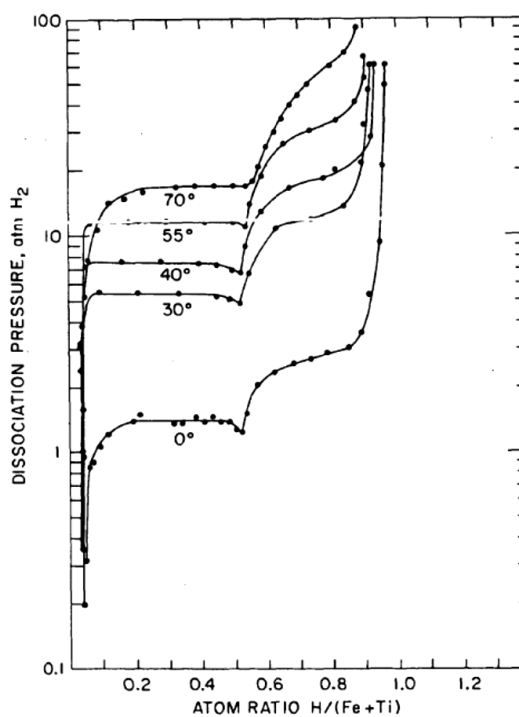


Figure 1 - Pressure-composition isotherm for the FeTi-H system. The initial alloy composition was 53.6% Fe and 46.7% Ti.

Слика П8. РСТ криве за: (лево) ZrNi-H систем [20]; (десно): TiFe-H систем [120]

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Дипломирани физикохемичар Катарина Д. Баталовић (рођ. Ћирић) рођена је у Крагујевцу 18. 12. 1984. године, где је завршила Основну школу „21.октобар“ и средњу школу, I крагујевачку гимназију, као носилац Вукове дипломе. Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је школске 2003/2004, а дипломирала је септембра 2008. године, са просеком 9,97 и оценом 10 на дипломском раду. Докторске студије на Факултету за физичку хемију уписала је школске 2008/2009 и положила је све испите предвиђене програмом докторских студија са оценом 10. Од 01. 05. 2009. године запослена је, најпре као истраживач приправник, а затим као истраживач сарадник, у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику Института за Нуклеарне науке Винча, Универзитета у Београду. До сада је учествовала у три научноистраживачка пројекта Министарства за науку Републике Србије, као и на билатералним пројектима са Словенијом и Португалом.

Добитник је више признања и награда: награде Универзитета у Београду за студента генерације Факултета за физичку хемију у школској 2007/2008. години; годишње награде Српског хемијског друштва за 2009. годину; дипломе „Павле Савић“ Друштва физикохемичара Србије; „Еуробанк EFG стипеније“ за 2008. годину, као и бројних награда на такмичењима у области хемије у току основне и средње школе. Као учесник програма IAESTE провела је два месеца на стручној пракси на Институту за физичку хемију Универзитета „Carl von Ossietzky“ у Олденбургу, Немачка. У периоду 2000-2009. године била је стипендиста Републичке фондације за развој уметничког и научног подмлатка.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Катарина Баталовић

број индекса 317/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

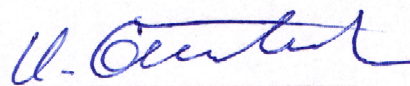
„Хидриди легура прелазних метела 4. групе са гвожђем и никлом – од

електронске структуре до примене за складиштење водоника“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 18.07.2013.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Катарина Баталовић

Број индекса 317/08

Студијски програм докторске студије

Наслов рада “Хидриди легура прелазних метала 4. групе са гвожђем и никлом
– од електронске структуре до примене за складиштење водоника“

Ментор Академик проф.др Миљенко Перић

др Драгица Стојић, научни саветник

Потписани/а Катарина Баталовић

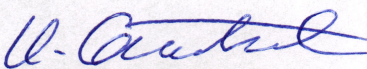
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 18.07.2013.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Хидриди легура прелазних метала 4. групе са гвожђем и никлом – од

електронске структуре до примене за складиштење водоника“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 18. 07. 2013.

