

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.311.32 + 548.4

СТРУКТУРА ГИДРИДНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ $ZrMoV$ И $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ ФАЗ ЛАВЕСА C15© 2020 г. С. А. Лушников^{1,*}, Л. А. Качалова¹, В. Н. Вербецкий¹, С. С. Агафонов²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 18.04.2019 г.

Принята к публикации 10.10.2019 г.

Проведен синтез гидридных фаз на основе псевдобинарных интерметаллических соединений $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ с кубической структурой фаз Лавеса C15 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (№ 227), $Z = 8$). При абсорбции водорода происходит образование гидридных фаз $ZrMoVH_{3.3}$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}H_{3.5}$. Методом рентгеновской и нейтронной дифракции исследована структура синтезированных гидридов. Установлено, что упорядочение атомов водорода в кубической решетке $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ приводит к образованию сверхструктуры с тетрагональной решеткой (пр. гр. $I4_1/a$ (№ 88), $Z = 4$). В отличие от гидрида в дейтериде на основе $ZrMoV$ образуется частично упорядоченная сверхструктура (пр. гр. $I4_1/amd$ (№ 141), $Z = 4$). Нейтронографические данные позволили установить позиционные параметры атомов металла и водорода.

DOI: 10.31857/S0023476120030200

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения фаз Лавеса при взаимодействии с водородом образуют гидридные фазы, содержащие до шести атомов водорода на формульную единицу. После понижения температуры или увеличения концентрации происходит упорядочение атомов водорода и образование различных сверхструктур. В случае кубических фаз Лавеса C15 некоторые типы сверхструктур возможно вычислить теоретически [1, 2]. Ранее исследованные гидриды соединений ZrV_2 и $ZrMo_2$ значительно различаются как по структуре, так и по термодинамическим характеристикам. Например, на основе соединения ZrV_2 в зависимости от количества водорода образуются гидриды с кристаллическими решетками двух типов [3]. При содержании водорода до 4.3 H/ИМС (4.3 атома водорода на формульную единицу интерметаллического соединения (ИМС)) решетка гидрида кубическая, при концентрации 4.3 H/ИМС – ромбическая, и при 5 H/ИМС решетка снова кубическая. Если вместо водорода использовать дейтерий, то разнообразие типов решеток увеличивается [4]. У дейтерида в интервале концентраций до 2 D/ИМС (2 атома дейтерия на формульную единицу ИМС) решетка моноклинная, при 2 D/ИМС – кубическая, при 2.2 D/ИМС – моноклинная и тетрагональная, при 2.3 D/ИМС – кубическая, при 2.7 D/ИМС –

моноклинная, при 3.6 D/ИМС – тетрагональная и при 4.9 D/ИМС – кубическая. Взаимодействие $ZrMo_2$ с водородом было исследовано в [5, 6]. Исследование структуры дейтеридной фазы, содержащей около 4 D/ИМС, показало, что кристаллическая решетка $ZrMo_2$ из кубической трансформируется в тетрагональную. В настоящей работе исследовали взаимодействие с водородом соединения $ZrMo_2$, содержащего ванадий. В зависимости от содержания ванадия возможно появление гидридных фаз с типами структур, рассчитанными в [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы интерметаллических соединений $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ были приготовлены из чистых компонентов в электродуговой печи в инертной атмосфере. Для лучшей гомогенизации образцы отжигали при температуре 1500°C в вакууме в течение 50 ч. Гидрирование проводили на установке типа Сиверта с рабочим диапазоном давления до 100 атм. Для улучшения качества дифракционных спектров нейтронографические измерения были проведены на образцах с дейтерием. Нейтронографические данные получены на дифрактометре ДИСК ($\lambda = 1.66 \text{ \AA}$) реактора ИР-8 НИЦ “Курчатовский Институт”.

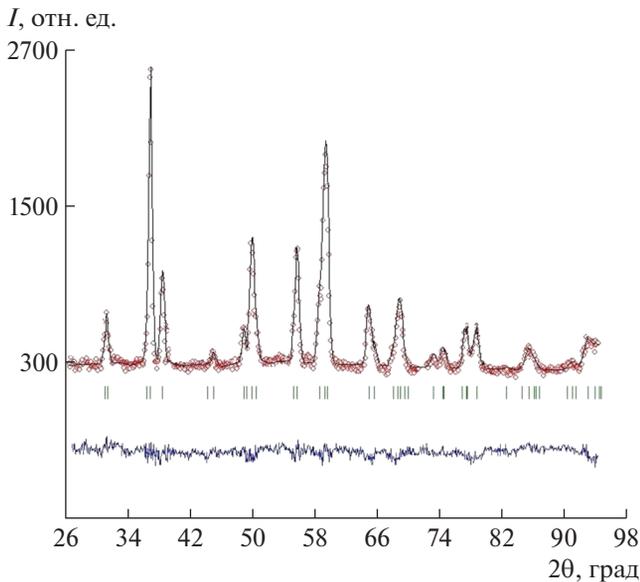


Рис. 1. Нейтронограмма образца дейтерида $ZrMo_{1.5}V_{0.5}D_{3.5}$. Здесь и далее: точки – экспериментальные значения, сплошная кривая – вычисленные значения, внизу показана разностная кривая, штрихи – положения брэгговских рефлексов.

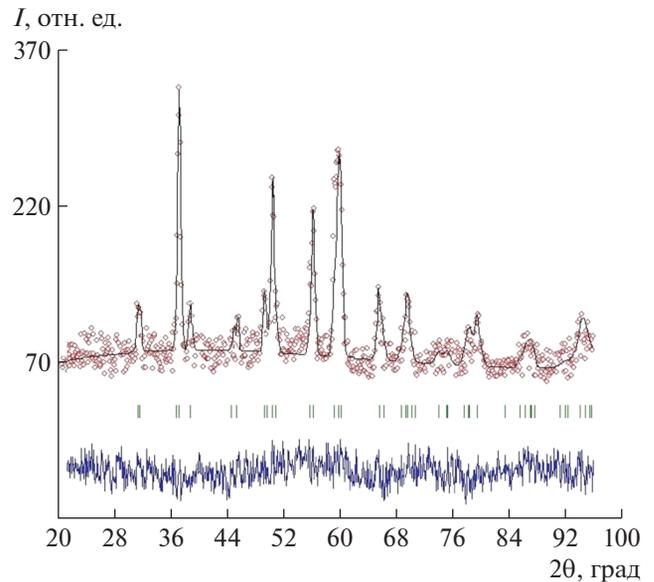


Рис. 2. Нейтронограмма образца дейтерида $ZrMoVD_{3.6}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии полученные образцы содержали незначительные следы соединения на основе раствора молибдена с ванадием и цирконием. Параметр кристаллической решетки $ZrMoV$ $a = 7.502(3)$ Å, $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ $a = 7.549(4)$ Å. Уменьшение параметра решетки в интерметаллиде с большим содержанием ванадия закономерно и связано с меньшим атомным радиусом ванадия по сравнению с молибденом. Синтезированные образцы $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ взаимодействовали с водородом с образованием гидридных фаз, содержащих около 3.1–3.5 н/ИМС водорода. Увеличение содержания ванадия в интерметаллиде приводит к значительному снижению давления водорода при абсорбции. Образец $ZrMoV$ абсорбировал водород при давлении около 2 атм., а в образце

$ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ абсорбция водорода проходила при давлении около 30 атм.

Данные рентгенофазового анализа образцов гидрида и дейтерида на основе $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ показали, что у них тетрагональная решетка и одинаковая структура (пр. гр. $I4_1/a$ (№ 88), $Z = 4$). Нейтронографические данные дейтерида $ZrMo_{1.5}V_{0.5}D_{3.5}$ позволили установить, что все атомы дейтерия находятся в позиции $16f$ с окружением $Zr_2(Mo, V)_2$. Периоды решетки дейтерида соответствуют $a = 5.556(3)$, $c = 7.968(2)$ Å (рис. 1, табл. 1).

Дифрактограммы образцов гидрида и дейтерида на основе $ZrMoV$ показали, что у них тетрагональная решетка и различная структура. У гидрида $ZrMoVH_{3.3}$ структура соответствует пр. гр. $I4_1/a$ (№ 88), $Z = 4$. На основе анализа сверхструктур [1, 2] было установлено, что дейтерид $ZrMoVD_{3.6}$ имеет тетрагональную решетку и частично упорядоченную сверхструктуру (пр. гр. $I4_1/amd$ (№ 141), $Z = 4$). Нейтронографические данные дейтерида $ZrMoVD_{3.6}$ показали, что в данной сверхструктуре атомы дейтерия расположены в позиции $32i$ (рис. 2, табл. 2). Периоды решетки $ZrMoVD_{3.6}$ составили $a = 5.572(3)$, $c = 8.018(8)$ Å. Такую же сверхструктуру и аналогичное распределение дейтерия имеет дейтерид $ZrV_2D_{3.0}$, исследованный в [7]. В то же время в гидриде на основе ZrV_2 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (№ 227), $Z = 8$) с содержанием водорода 2.7–3.7 н/ИМС, исследованного в [3], упорядочение атомов водорода приводит лишь к расширению его кристаллической решетки без изменения структуры. Таким образом, различие типа сверхструктуры в гидриде и дейтериде на основе $ZrMoV$, по-видимому, связано с изотопическим эффек-

Таблица 1. Структурные данные образца $ZrMo_{1.5}V_{0.5}D_{3.5}$

Атом	Позиция	Координаты атомов			Заселенность p
		x/a	y/b	z/c	
Zr	$4a$	0	0.25	0.125	1.0
Mo(V)	$8d$	0.25	0.25	0.75	1.0
D	$16f$	0.186(3)	-0.070(2)	0.060(3)	0.88(2)
$R_w = 7.8\%$					

Таблица 2. Структурные данные образца $ZrMoVD_{3.6}$

Атом	Позиция	Координаты атомов			Заселенность p
		x/a	y/b	z/c	
Zr	4a	0	0.75	0.125	1.0
Mo(V)	8d	0.0	0.0	0.5	1.0
D	32i	0.810(3)	0.935(2)	0.311(2)	0.45(2)

$R_w = 8.4\%$

Таблица 3. Межатомные расстояния в дейтеридах $ZrMo_{1.5}V_{0.5}D_{3.5}$ и $ZrMoVD_{3.6}$

Соединение	Химическая связь	Длина, Å
$ZrMo_{1.5}V_{0.5}D_{3.5}$	Zr–Zr	2.778
	Zr–(MoV)	3.262
	Zr–D	2.050
	(MoV)–D	1.703
	D–D	2.501
$ZrMoVD_{3.6}$	Zr–Zr	2.786
	Zr–(MoV)	3.272
	Zr–D	2.073
	(MoV)–D	1.802
	D–D	2.220

том [8], к которому чувствителен ванадий. В [1] отмечено, что в фазах Лавеса C15, содержащих цирконий, в зависимости от параметра решетки дейтерий может занимать позиции как 96g, так и 32e. В рассматриваемом случае периоды решеток $ZrMoV$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}$ позволяют заполнить дейтерием только позицию 96g, которая соответствует позициям 16f и 32i в тетрагональной решетке. Сравнение межатомных расстояний на основе структурных данных показало, что они близки у обоих дейтеридов (табл. 3). Межатомные расстояния в бинарных дейтеридах циркония (2.07 Å [9]) и ванадия (1.65 Å [10]) также близки к аналогичным расстояниям в исследованных соединениях (Zr–D = 2.07 Å, Mo(V)–D = 1.80–1.70 Å). В гидриде молибдена межатомные расстояния больше (2.07 Å [11]), что, по-видимому, связано с

характером распределения водорода в металлической подрешетке гидрида.

ВЫВОДЫ

В системах $ZrMoV-H_2$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}-H_2$ синтезированы гидридные фазы с содержанием водорода 3.3–3.6 H/ИМС. Увеличение содержания ванадия в интерметаллиде привело к снижению давления реакции гидридообразования. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции установлено, что дейтериды $ZrMoVD_{3.6}$ и $ZrMo_{1.5}V_{0.5}D_{3.5}$ имеют различную сверхструктуру (пр. гр. $I4_1/amd$ (№ 141), $Z = 4$ и пр. гр. $I4_1/a$ (№ 88), $Z = 4$). Нейтронографические данные показали, что атомы дейтерия занимают в тетраэдрической решетке дейтеридов позиции 16f и 32i.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-12-10065).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Somenkov V.A., Irodova A.V.* // J. Less Comm. Met. 1984. V. 101. P. 481.
2. *Irodova A.V.* // Solid State Phys. 1980. V. 22. № 9. P. 2559.
3. *Bogdanova A.N., Andre G., Bouree F.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 379. P. 54.
4. *Irodova A.V., Andre G., Bouree F.* // J. Alloys Compd. 2000. V. 302. P. 159.
5. *Lushnikov S.A., Movlaev E.A., Verbetsky V.N. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2017. V. 45–32. P. 22330.
6. *Semenenko K.N., Verbetsky V.N., Pilchenko V.A.* // Vestn. MGU. Chem. 1986. V. 27. № 3. P. 332.
7. *Frucht D., Rouault A., Shoemaker C.B., Shoemaker D.P.* // Phys. Status Solidi. A. 1980. V. 57. P. 119.
8. *Somenkov V.A.* // Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 724.
9. *Sidhu S.S., Murthy N.S.S., Campos F.P., Zauberis D.D.* // Adv. Chem. Ser. 1963. V. 39. P. 87.
10. *Asano H., Hirabayashi M.* // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 15. P. 267.
11. *Irodova A.V., Glaskov V.P., Somenkov V.A. et al.* // Phys. Crystallogr. 1988. V. 33. P. 453.