

Е.А. ЖУРАКОВСКИЙ, С.Г. ПОРУЦКИЙ, С.В. МИТРОХИН,  
В.Н. ВЕРБЕЦКИЙ, академик АН УССР В.И. ТРЕФИЛОВ

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ГИДРИДОВ ФАЗ ЛАВЕСА С ПОВЫШЕННОЙ АККУМУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ПО ВОДОРОДУ

В настоящее время трудно переоценить интерес к гидридам интерметаллических соединений (ИМС) переходных металлов в связи с перспективой их использования в качестве материалов водородной энергетики.

Группа ИМС со структурой фаз Лавеса и формулой  $AB_2$  характеризуется общей структурной особенностью — наличием пространственного каркаса, образованного цепями атомов В, которые представляют собой своеобразную матрицу для внедренных атомов. Некоторые из этих ИМС способны поглощать значительное количество водорода — до 5 атомов на формульную единицу [1]. К ним относятся фазы на основе Zr, гидриды которых устойчивы при комнатных температурах.

С учетом этих особенностей гидридов фаз Лавеса представляет большой интерес проследить за изменением электронной структуры некоторых ИМС в результате гидрирования. Исследовали гидриды  $ZrVCu$ ,  $ZrVFe$ ,  $ZrVCo$  (гексагональная симметрия с 12 атомами в элементарной ячейке, пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc - D_{6h}^2$ ) и  $ZrVCr$  (кубическая симметрия с 24 атомами в элементарной ячейке, пространственная группа  $Fd\bar{3}m - O_h^7$ ). В решетке этих ИМС существует несколько типов тетраэдрических междоузлий, отличающихся сочетанием образующих их атомов переходных металлов.

Рентгеноспектральное исследование некоторых кубических фаз Лавеса и их гидридов [2] показало существенные изменения параметров эмиссионных  $L$ -полос Zr и V, обусловленные значительной перестройкой валентной зоны ИМС в результате образования гидрида. Расчет плотности электронных состояний в гидридах переходных металлов и их ИМС [3, 4] выявил наличие у дна валентной зоны отсутствующей в исходном состоянии особенности — так называемой гидридной зоны, образованной комбинацией валентных состояний металла и  $1s$ -состояний водорода.

Исследуемые гидриды  $ZrVCuH_{2,8}$ ,  $ZrVCrH_{2,8}$ ,  $ZrVFeH_{3,7}$  и  $ZrVCoH_{3,7}$  получены по стандартной методике [1]. Рентгеноструктурный анализ образцов гидридов показал однофазную структуру. При гидрировании структурный тип решетки не изменяется, но параметры решетки увеличиваются [5].

Рентгеновские эмиссионные  $L_{\beta}$ -спектры циркония в исходных ИМС и их гидридах получены на флуоресцентном ультрадлинноволновом спектрометре "Стеарат" в условиях, полностью исключавших разогрев образца. В качестве анализатора использовали кристалл кварца; отражающая плоскость  $(10\bar{1}1)$ , энергетическое разрешение 0,3 эВ. Усреднение проводили по результатам 6–8 независимых экспозиций.

При переходе от ИМС к гидриду форма и энергетическое положение максимума интенсивности  $ZrL_{\beta_{2,15}}$ -эмиссионной полосы, отражающей переход  $4d_{3/2} - 5s/2 - 2p_{3/2}$ , существенно изменяется (рис. 1, табл. 1). Этот максимум в гидридах смещается в сторону больших энергий.

Во всех гидридах на краю длинноволновой части спектра появляется дополнительная интенсивная подполоса, отражающая гидридную зону. В ее образовании, согласно [3, 4], принимают участие  $1s$ -состояния водорода,  $4d$ - и отчасти  $5s$ -состояния Zr. Энергетическое удаление максимума гидридной зоны от максимума интенсивности  $L_{\beta_{2,15}}$ -полосы в последовательности  $ZrVCuH_{2,8} - ZrVFeH_{3,7} - ZrVCrH_{2,8} -$

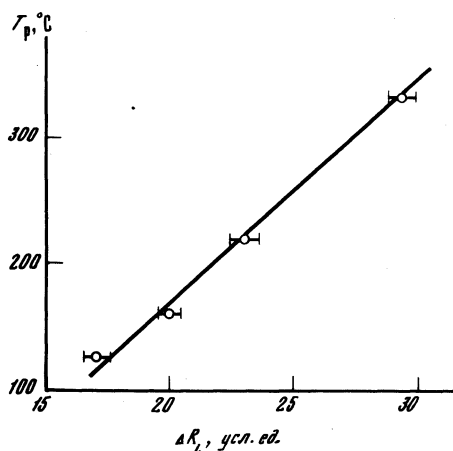
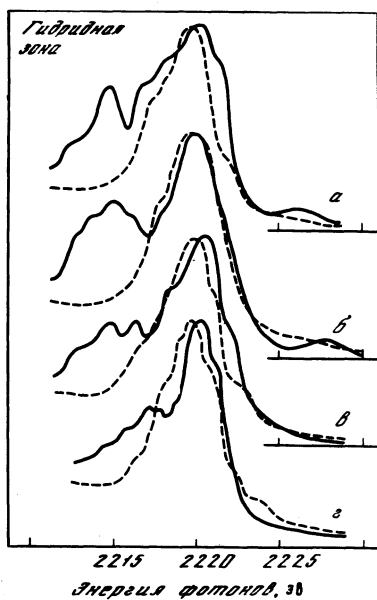


Рис. 1.  $Zr L_{\beta_{2,15}}$ -полоса в гидридах (сплошные линии) и исходных ИМС (штриховые): а —  $ZrVCuH_{2,8}$ ; б —  $ZrVCrH_{2,8}$ ; в —  $ZrVCoH_{3,7}$ ; г —  $ZrVFeH_{3,7}$

Рис. 2. Зависимость температуры разложения гидрида  $T_p$  от относительного заряда валентных  $d$ -электронов циркония

$ZrVCoH_{3,7}$ , составленной в порядке уменьшения стабильности гидрида (табл. 1), незначительно уменьшается. Этот факт согласуется с критерием стабильности гидридов переходных металлов Свитецки [3], согласно которому, чем глубже в валентной зоне расположена гидридная зона, тем устойчивее данный гидрид. Ширина гидридной зоны в указанном ряду гидридов последовательно возрастает. С этим связано, по-видимому, увеличение энергетического удаления длинноволновой границы гидридной зоны от максимума интенсивности полосы вдоль указанного ряда.

Как видно из рис. 1, гидридная зона в спектрах всех исследуемых образцов обладает тонкой структурой. Существование этой структуры можно связать прежде всего с неэквивалентностью энергетического положения атомов водорода при заполнении ими междоузлий решетки ИМС с различным ближайшим окружением. Как показали нейтронографические исследования [6], водород в данных гидридах локализуется в четырех энергетически неэквивалентных типах тетраэдрических пустот. Различия в тонкой структуре гидридной зоны также могут указывать на несколько типов заполненных водородом междоузлий, в ближайшем окружении которых имеются атомы  $Zr$ . В дейтериде  $ZrVFeD_{3,6}$  (с аналогичной гидридам структурой) обнаружено четыре типа таких координационных многогранников [6]; соответственно гидридная зона  $Zr L_{\beta_{2,15}}$  — полосы для  $ZrVFeH_{3,7}$  имеет четырехгорбую структуру. В дейтериде  $ZrVCuD_{4,0}$  их только три, и наблюдаемая структура гидридной зоны для  $ZrVCuH_{2,8}$  может указывать на то, что при уменьшении концентрации водорода энергетически менее выгодный тип междоузлий не заполняется.

Изменение тонкой структуры длинноволнового склона  $Zr L_{\beta_{2,15}}$ -полосы свидетельствует, по-видимому, о перераспределении плотности валентных  $d$ -состояний  $Zr$  в результате образования гидридов.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики Zr  $L_{\beta_{2,15}}$ -полосы в гидридах

Формульный состав	Температура разложения, °С	Смещение максимума полосы, эВ*	Параметры гидридной зоны**			
			положение максимума, эВ	количество структурных особенностей	положение коротковолновой границы, эВ	положение длинноволновой границы, эВ
ZrVCuH <sub>2,8</sub>	330	0,5	5,5	2	4,2	8,5
ZrVFeH <sub>3,7</sub>	220	0,6	3,2	4	2,0	7,3
ZrVCrH <sub>2,8</sub>	160	0,3	5,0	4	2,9	9,0
ZrVCoH <sub>3,7</sub>	125	0,6	5,0***	3	3,4	9,2

\* Относительно ее положения в ИМС.

\*\* Отсчет энергии относительно максимума полосы.

\*\*\* В качестве положения максимума взято среднее расстояние между двумя равноинтенсивными пиками.

Т а б л и ц а 2

Характеристики эмиссионных  $L_{\beta}$ -спектров циркония в металлическом Zr, ИМС и их гидридах\*

Формульный состав	$IL_{\beta_{2,15}}$	$IL_{\beta_6}$	$IL_{\beta_{2,15}}/IL_{\beta_6}$	$R_L$	$\Delta R_L \times 100$
Zr	27,9	20,1	1,39		
ZrVCu	23,4	23,2	1,01	0,73	
ZrVCuH <sub>2,8</sub>	33,1	23,7	1,40	1,01	28 ± 0,4
ZrVFe	23,6	20,0	1,18	0,85	
ZrVFeH <sub>3,7</sub>	32,8	21,7	1,51	1,08	23 ± 0,5
ZrVCr	32,7	23,2	1,41	1,01	
ZrVCrH <sub>2,8</sub>	36,9	22,0	1,68	1,21	20 ± 0,3
ZrVCo	39,8	20,7	1,93	1,39	
ZrVCoH <sub>3,7</sub>	43,5	20,1	2,17	1,56	17 ± 0,5

\* Интегральные интенсивности линий даны по отношению к  $IL_{\beta_3} = 100$ .

Тонкая структура коротковолнового склона полосы значительно проще. Она не обсуждается здесь, поскольку для ее однозначной трактовки необходимо учесть эффект самопоглощения.

В литературе высказываются противоречивые мнения о направлении переноса заряда при гидрировании. Сопоставление относительных интегральных интенсивностей рентгеновских эмиссионных полос и линий дает возможность оценить относительное изменение электронной плотности атома металла в результате образования гидрида [7]. Мерой изменения числа валентных электронов  $d$ -симметрии в соединениях циркония по сравнению с чистым Zr может служить величина

$$R_L = \frac{(IL_{\beta_{2,15}}/IL_{\beta_6})_{\text{соединение}}}{(IL_{\beta_{2,15}}/IL_{\beta_6})_{\text{Zr металл}}},$$

где  $IL_{\beta_{2,15}}$  и  $IL_{\beta_6}$  — относительные интегральные интенсивности  $L_{\beta_{2,15}}$ -полосы и

$L_{\beta_6}$ -линии соответственно, которые обе образуются в результате перехода на  $2p$ -уровень Zr. Поскольку  $L_{\beta_6}$ -линия образуется при переходе между внутренними  $4d$ - и  $2p$ -уровнями и волновые функции этих состояний слабо изменяются при образовании соединения, ее интенсивность может служить для нормализации интегральной интенсивности  $L_{\beta_{2,15}}$ -полосы.

Тогда изменение относительного заряда валентных  $d$ -электронов циркония в результате образования гидрида

$$\Delta R_L = R_{L \text{ гидрид}} - R_{L \text{ ИМС}}.$$

Результаты определения интегральных интенсивностей и производных от них величин представлены в табл. 2.

Согласно табл. 2, во всех ИМС в результате образования гидрида происходит увеличение относительного числа валентных  $d$ -электронов Zr. Вдоль последовательности  $ZrVCuH_{2,8}$ – $ZrVFeH_{3,7}$ – $ZrVCrH_{2,8}$ – $ZrVCoH_{3,7}$  наблюдается уменьшение относительного заряда валентных  $d$ -электронов, что хорошо согласуется с уменьшением устойчивости гидридов вдоль последовательности (рис. 2). Если различия в положении максимума интенсивности гидридной зоны  $Zr L_{\beta_{2,15}}$ -полосы незначительны, то зависимость параметра  $\Delta R_L$  от температуры разложения гидрида выражена более четко.

Таким образом, можно наблюдать корреляцию между термической устойчивостью гидрида и относительным зарядом валентных  $d$ -электронов Zr: чем больше его изменение в результате образования гидрида, тем устойчивее гидрид.

Институт проблем материаловедения  
Академии наук УССР, Киев  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Поступило  
6 XII 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Бурнашева В.В. – ЖНХ, 1980, т. 25, № 7, с. 1731–1736.
2. Поруцкий С.Г., Жураковский Е.А. – Докл. АН УССР. Сер. А, 1984, № 7, с. 56–59.
3. Switendick A.C. – Z. phys. Chem. (BRD), 1979, vol. 117, p. 89–112.
4. Gupta M. – J. Less-Common Metals, 1982, vol. 88, № 2, p. 221–230.
5. Митрохин С.В., Вербецкий В.Н., Снегов Е.Ю., Семенов К.Н. – Вестн. МГУ. Химия, 1980, т. 21, с. 608–610.
6. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. – Усп. хим., 1984, т. 52, вып. 4, с. 529–562.
7. Wenger A., Bürri G., Steinemann S. – Solid State Commun., 1971, vol. 9, № 13, p. 1125–1128.