

## СТРУКТУРА ГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ V–Cr

© 2014 г. С. А. Лушников, В. Н. Вербецкий, В. А. Соменков\*, В. П. Глазков\*

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова**E-mail: Lushnikov@hydride.chem.msu.ru**Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва*

Поступила в редакцию 23.10.2013 г.

Исследована структура дейтеридов на основе сплавов  $V_{0.9}Cr_{0.1}$  и  $V_{0.5}Cr_{0.5}$  методом дифракции нейтронов при комнатной и низкой (77 К) температуре. Установлено, что дейтерид  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  имеет кристаллическую структуру  $CaF_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ), соответствующую дигидриду ванадия. Дейтерид  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  имеет структурный тип  $NiAs$  ( $P6_3/mmc$ ), аналогичный гидриду хрома.

DOI: 10.7868/S0023476114060198

## ВВЕДЕНИЕ

Гидриды на основе ванадия с высоким массовым содержанием водорода (3.8%) являются перспективными материалами для хранения водорода. Однако условия гидрирования металлического ванадия и значения давления диссоциации моно- и дигидрида ванадия ограничивают его для широкого практического применения. С целью улучшения этих показателей исследуется взаимодействие водорода с многокомпонентными сплавами ванадия, среди которых следует выделить сплавы V–Cr–Ti [1–3].

В основе этих исследований лежат данные [4] по изучению влияния ряда элементов на водородсорбционные свойства ванадия. По этим данным большинство элементов, за исключением Ti, Zr, Nb, повышает давление диссоциации дигидридной фазы. Введение хрома также приводит к снижению стабильности дигидрида ванадия. Исследование сплавов  $V_{1-x}Cr_x$  ( $x = 0–0.2$ ) [5] показало, что увеличение содержания хрома приводит к увеличению давления десорбции водорода, а сплав, содержащий 20% Cr, не взаимодействует с водородом при давлениях до 70 атм. Применение в исследовании техники высоких давлений позволяет значительно расширить представления о системах металл–водород. Например, в [6] изучено взаимодействие водорода со сплавами  $V_{1-x}Cr_x$  ( $x = 0.1–0.5$ ) при давлении до 2000 атм. Построены изотермы абсорбции и десорбции водорода, определены области существования гидридных фаз и рассчитаны значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Было установлено, что гидридообразование в системе  $V_{1-x}Cr_x–H_2$  при  $x$  от 0.1 до 0.4 протекает в две стадии и характеризуется образованием устойчивой гидридной фазы и гидридной фазы с высоким давлением диссоциации.

В то же время образование только одной гидридной фазы и практически полная обратимость

реакции абсорбции–десорбции водорода наблюдаются в системе  $V_{0.5}Cr_{0.5}–H_2$ . В [5] отмечается, что если  $V_{0.9}Cr_{0.1}H_{1.9}$  подобен дигидриду ванадия, то гидрид на основе сплава  $V_{0.5}Cr_{0.5}$  можно рассматривать как гидрид хрома, стабилизированный ванадием. Отметим, что в [7] авторы исследовали структуру дейтеридов на основе сплавов  $V_{1-x}Cr_xD_{0.5}$  и  $V_{1-x}Ta_xD_{0.5-x}$  ( $x = 0.01–0.1$ ) и обнаружили, что по мере увеличения содержания хрома происходит возрастание доли заполненных дейтерием октаэдрических междоузлий в решетке.

В настоящей работе изучена структура гидридов на основе сплавов  $V_{0.9}Cr_{0.1}$  и  $V_{0.5}Cr_{0.5}$ , синтезированных при высоком давлении водорода. Определены позиционные параметры атомов дейтерия в металлической подрешетке сплавов. Установлено, что дейтерид  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  имеет кристаллическую структуру  $CaF_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ), соответствующую дигидриду ванадия. Дейтерид  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  с большим содержанием хрома имеет кристаллическую структуру  $NiAs$  ( $P6_3/mmc$ ), соответствующую гидриду хрома.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов были приготовлены плавлением исходных компонентов высокой частоты в электродуговой печи в инертной атмосфере. После плавки образцы повторно взвешивались для контроля состава сплавов. Гидрирование сплавов проводили на установке типа Сиверта с рабочим диапазоном давления до 3000 атм. Схема и описание установки приведены в [8]. Для нейтронографического исследования были приготовлены образцы с дейтерием. После синтеза полученные образцы дейтеридов пассивировали. Для этого автоклав с образцом при высоком давлении водорода охлаждали до температуры жидкого азота

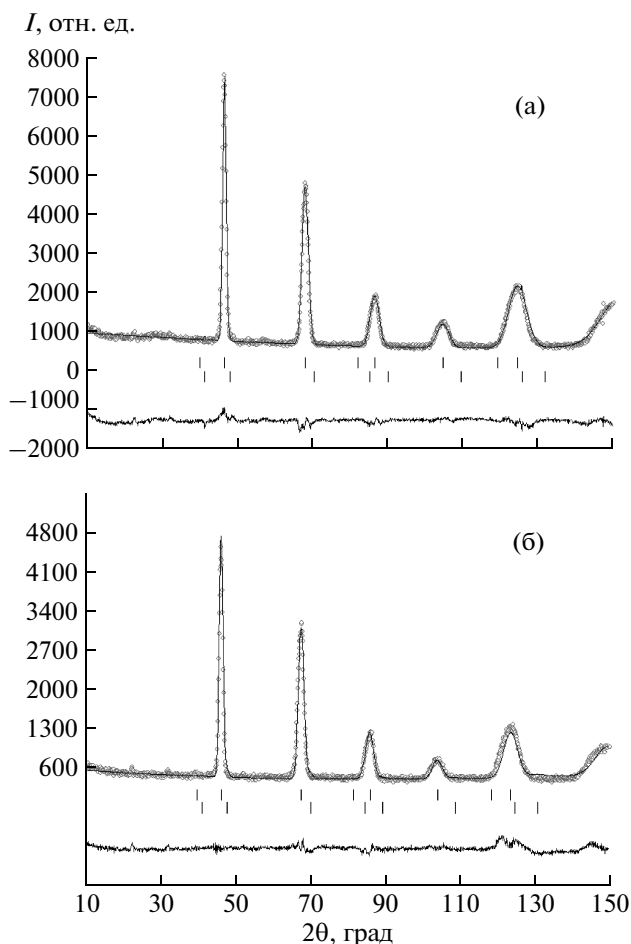
(77 К), затем снижали давление до атмосферного. После этого открытый автоклав с образцом выдерживали на воздухе в течение нескольких часов при температуре 77 К. Образцы порошка были помещены в алюминиевый контейнер. Нейтронографические измерения проведены на установке ДИСК ( $\lambda = 1.668 \text{ \AA}$ ) НИЦ “Курчатовский институт”. Уточнение структурных данных проведено с помощью программы Fullprof.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

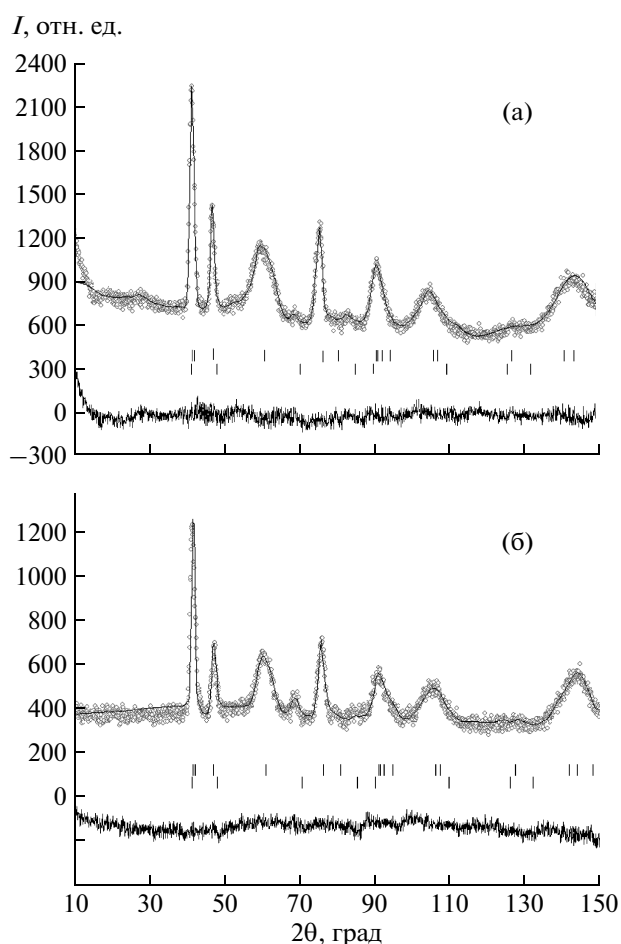
Структура исходных сплавов  $V_{0.9}Cr_{0.1}$  и  $V_{0.5}Cr_{0.5}$  — это объемноцентрированная кубическая решетка, в которой статистически распределены атомы ванадия и хрома. Периоды решетки составляют  $3.021(1) \text{ \AA}$  для  $V_{0.9}Cr_{0.1}$  и  $2.950(2) \text{ \AA}$  для  $V_{0.5}Cr_{0.5}$ , что соответствует результатам исследования диаграммы состояния хром—ванадий по данным [9].

Результаты нейтронографического исследования дейтеридов приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2. Нижние штрихи на нейтронограммах являются брэгговскими позициями от контейнера, в котором находился образец. Полученные экспериментальные данные подтвердили результаты [6] и показывают, что структуры образованных дейтеридов  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  и  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  отличаются не только от структур исходных сплавов, но и различаются между собой. В результате уточнения структурных параметров определены заселенности позиций металлических атомов и дейтерия в структурах дейтеридов и рассчитаны межатомные расстояния.

Уточнение нейтронографических данных показало, что дейтерид  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  имеет структуру, подобную дигриду ванадия  $VH_2$ , и представляет собой гранецентрированную кубическую решетку со структурным типом  $CaF_2$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). В этой решетке атомы ванадия и хрома статисти-



**Рис. 1.** Нейтронограмма образца  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$ , структура  $CaF_2$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ): а — съемка при температуре 77 К,  $a = 4.196 \text{ \AA}$ ,  $R_w = 8.2\%$ ; б — после выдержки на воздухе в течение недели, съемка при комнатной температуре,  $a = 4.194 \text{ \AA}$ ,  $R_w = 7.1\%$ .



**Рис. 2.** Нейтронограмма образца  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$ , структура  $NiAs$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ): а — съемка при температуре 77 К,  $a = 2.687$ ,  $c = 4.596 \text{ \AA}$ ,  $R_w = 10.5\%$ ; б — после выдержки на воздухе в течение недели, съемка при комнатной температуре,  $a = 2.616$ ,  $c = 4.606 \text{ \AA}$ ,  $R_w = 11.2\%$ .

Таблица 1. Структурные данные дейтеридов

Атомы	Тип позиций	Заселенность	Координаты атомов		
			x	y	z
$V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$ (77 K)					
V	4a	0.9	0	0	0
Cr	4a	0.1	0	0	0
D	8c	2.0(2)	0.25	0.25	0.25
$V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$ (293 K)					
V	4a	0.9	0	0	0
Cr	4a	0.1	0	0	0
D	8c	2.0(1)	0.25	0.25	0.25
$V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$ (77 K)					
V	2a	0.5	0	0	0
Cr	2a	0.5	0	0	0
D	2c	0.7(1)	0.333	0.666	0.25
$V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.66}$ (293 K)					
V	2a	0.5	0	0	0
Cr	2a	0.5	0	0	0
D	2c	0.66(2)	0.333	0.666	0.25

чески распределены по позициям 4a, а атомы дейтерия занимают тетраэдрические междоузлия решетки.

Дейтерид  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  имеет гексагональную решетку со структурным типом NiAs (пр. гр.  $R\bar{6}/3m\bar{2}c$ ), аналогичную гидриду хрома. Элементарная ячейка гидрида содержит две формульные единицы. Атомы хрома и ванадия статистически распределены по узлам решетки, а атомы дейтерия локализованы в октаэдрических междоузлиях.

Сравнение межатомных расстояний в дейтериде показало, что введение хрома (атомный радиус ванадия – 1.34 Å, хрома – 1.27 Å) в состав сплава приводит к заметному изменению длин связей V–V(Cr), V(Cr)–D и D–D (табл. 2).

Значения межатомных расстояний V–D (1.84 Å) для дейтерида ванадия взяты из [10]. Для гидрида хрома межатомные расстояния (Cr–H 1.92 Å) рассчитаны из данных [11]. Значения межатомных расстояний для  $\beta_2$ -дейтерида ванадия (V–D 1.58 Å) взяты из [12, 13]. Также для  $VH_2$  межатомные расстояния рассчитаны на основе результатов структурных исследований, проведенных в [14].

Анализ межатомных расстояний показал, что в образце дейтерида со структурой гидрида хрома  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  расстояния V(Cr)–D (1.93 Å) больше по сравнению с расстояниями V–D для  $\beta_2$ -дейтерида (1.58 Å) и почти равны с Cr–H (1.92 Å), т.е. если проводить сравнение с гидридом хрома, то

Таблица 2. Межатомные расстояния в дейтеридах  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  и  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  (Å)

$V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$		$V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$	
V–V(Cr)	2.97(2)	V–V(Cr)	2.69(2); 2.30(1)
V(Cr)–D	1.88(2)	V(Cr)–D	1.93(2)
D–D	2.10(1)	D–D	2.77(2)

введение металла с большим радиусом практически не меняет расстояния металл–водород.

В дейтериде со структурой  $CaF_2$   $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  с незначительным количеством металла с меньшим радиусом, межатомные расстояния V(Cr)–D (1.88 Å) близки к межатомным расстояниям дейтерида V–D (1.84 Å).

В [10, 12] проведен анализ работ по исследованию структуры гидридов *d*-металлов и сделан вывод, что в гидридах металлов с радиусом атомов больше радиуса ванадия (Ti, Zr, Nb, Ta) водород заполняет тетраэдрические междоузлия. В гидридах с радиусом металлических атомов меньше ванадия (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) водород в металлической решетке располагается в октаэдрических междоузлиях. Таким образом, при уменьшении радиуса металлических атомов и, соответственно, периода решетки происходит изменение координационного числа атомов водорода. Ванадий находится на границе между металлами с тетраэдрическим и октаэдрическим заполнением междоузлий в гидридах металлов. Поэтому в данном случае также следует ожидать, что увеличение хрома в составе сплава на основе ванадия может привести к более вероятному заполнению водородом октаэдрических междоузлий из-за уменьшения периода решетки. Это в свою очередь приведет к изменению типа решетки из кубической в гексагональную.

Полученные данные подтверждают это предположение. С увеличением концентрации хрома даже при давлении водорода до 3000 атм образование дигидридной фазы становится невозможным. При этом наблюдается переход из ОЦК-решетки для  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  (рис. 1a) в ГПУ для  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  (рис. 2a).

После выдержки образцов дейтеридов  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  и  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  на воздухе при комнатной температуре в течение недели при повторной нейтронографической съемке (рис. 1б, 2б) наблюдали лишь незначительное уменьшение параметров решетки. Это указывает на высокую стабильность образцов дейтеридов после пассивации на воздухе. Можно также сделать вывод, что структура синтезированных гидридов при температуре 77 К не меняется.

## ВЫВОДЫ

Исследована структура дейтеридов на основе сплавов  $V_{0.9}Cr_{0.1}$  и  $V_{0.5}Cr_{0.5}$  методом дифракции нейтронов. Проведено уточнение позиций металлических атомов и дейтерия в решетке дейтеридов. Установлено, что дейтерид  $V_{0.9}Cr_{0.1}D_{2.0}$  имеет кристаллическую структуру типа  $CaF_2$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и подобен дигриду ванадия. Дейтерид  $V_{0.5}Cr_{0.5}D_{0.7}$  кристаллизуется в структурном типе  $NiAs$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) аналогично гидриду хрома.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 16.552.11.7003 и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10 03 00883).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cho S.-W., Han C.-S., Park C.-N., Etsuo Akiba E. // J. Alloys Compd. 1999. V. 288. P. 294.
2. Tamura T., Kazumi T., Kamegawa A. et al. // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 505.
3. Kuriwa T., Maruyama T., Kamegawa A., Okada M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 9082.
4. Reilly J.J., Wiswall R.H. // Hydrogen Metals. Int. Meeting. 1972. V. 1. P. 39.
5. Lynch J.F., Reilly J.J., Millot F. // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. P. 883.
6. Verbetsky V.N., Zotov T.A., Movlaev E.A. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 149.
7. Kajitani T., Konno T., Hirabayashi M. // J. Less-Common Met. 1982. V. 88. P. 51.
8. Mitrokhin S.V., Zotov T.A., Movlaev E.A., Verbetsky V.N. // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 603.
9. Smith J.F., Bailey D.M., Carlson O.N. // Chromium-Vanadium system Bulletin of alloy phase diagrams. 1982. V. 2–4. P. 469.
10. Somenkov V.A., Irodova A.V. // J. Less-Common Met. 1984. V. 101. P. 481.
11. Antonov V.E. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 110.
12. Somenkov V.A., Shil'stein S.S. // Z. Phys. Chem. N.F. 1979. V. 117. P. 125.
13. Westlake D.G., Mueller M.H., Knott H.W. // J. Appl. Cryst. 1973. V. 6. P. 206.
14. Maeland A.J. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 2197.