

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ДЕЙТЕРИДОВ $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$

Завалий И.Ю., Денис Р.В., Ковальчук И.В., Делаплейн Р.¹, Марчук И.²

Физико-механический институт НАН Украины, 79601 Львов, ул. Научная, 5.

(1) Studsvik Neutron Research Laboratory, Uppsala University, SE-611 82 Nyköping, Sweden

(2) Institute of Physical Chemistry, PAS, Warsaw, Poland

Введение

Кислород-стабилизированные η -фазы $Zr_4Fe_2O_x$ и $Ti_4Fe_2O_x$ с кристаллической структурой типа Ti_2Ni характеризуются интересными водород-сорбционными свойствами. Соединения Zr_2Fe (стр.тип $CuAl_2$) и η - $Zr_4Fe_2O_{0.6}$ демонстрируют различную склонность к диспропорционированию при наводороживании; оба соединения обладают геттерными свойствами при взаимодействии с водородом и другими активными газами. Наоборот, сплавы $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$ являются типичными материалами для обратимых водородных аккумуляторов и характеризуются улучшенной активацией в сравнении с безкислородными сплавами $Ti-Fe$. После отжига при $1000^\circ C$ сплавы $(Zr,Ti)_4Ni_2O_{0.3}$ состояли в основном из η -фазы со структурой Ti_2Ni на протяжении всего ряда замещений [1]. В данной работе нами было показано также существование твердого раствора между η -фазами на основе Ti и Zr в системе $Ti-Zr-Fe-O$. Дейтериды $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_{0.3-0.5}$ были исследованы методом нейтронографии с целью определения распределения атомов дейтерия в зависимости от соотношения

Ti/Zr и объяснения особенностей изменения водородсорбционных свойств.

Результаты и обсуждение

Нами были изготовлены образцы с различным соотношением Ti/Zr : $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$, $Ti_3ZrFe_2O_{0.3}D_{6.4}$, $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$, $TiZr_3Fe_2O_{0.3}D_{7.3}$, $Zr_4Fe_2O_{0.5}D_{8.1}$. Синтез дейтеридов осуществляли путем насыщения дейтерием из газовой фазы. Водородсорбционную емкость определяли стандартным волюметрическим методом. Нейтронографические данные получены на приборах NPD ($\lambda=1.47 \text{ \AA}$) и R2D2 ($\lambda=1.55 \text{ \AA}$) в нейтроновской исследовательской лаборатории Студсвика. Уточнение полученных нейтронографических данных (для некоторых дейтеридов совместно с рентгеновскими данными) проведено методом Ритвельда с помощью программ GSAS и FullProf. Экспериментальный, теоретический и разностный нейтронографические профили дейтеридов $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$ и $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$ приведены на рис.1 (a и b), соответственно. Кристаллографические параметры для обоих соединений представлены в табл.1.

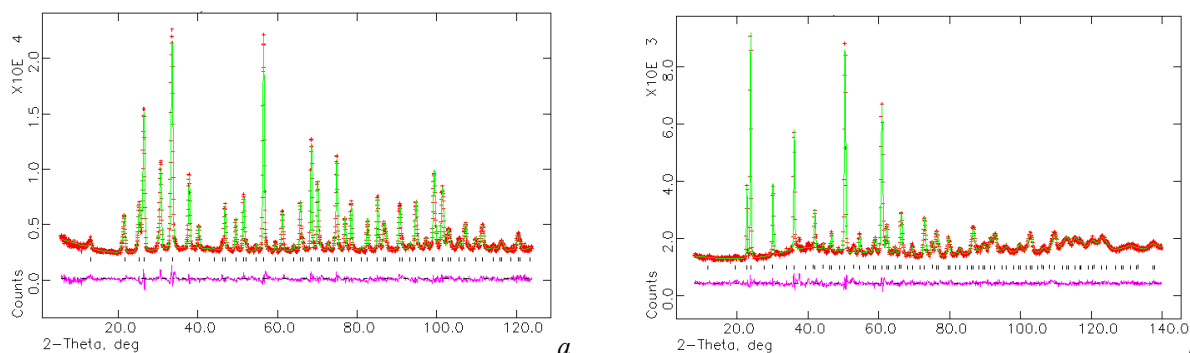


Рис. 1. Экспериментальный (+), теоретический (линия) и разностный (нижняя линия) профили нейтроновской дифракции для (a) $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$ и (b) $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$

Таблица 1. Кристаллографические параметры $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$ и $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$

Атом	Позиция	$Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$: пр. гр. $Fd3m$; $a=11.6838(1) \text{ \AA}$						$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$: пр. гр. $Fd3m$; $a=12.2982(3) \text{ \AA}$					
		x	y	z	$U_{iso} \times 100$	SOF		x	y	z	$U_{iso} \times 100$	SOF	
*M1	48f	0.3166(2)	1/8	1/8	1.22(7)	1.0(–)		0.3143(5)	1/8	1/8	0.9(2)	1.0(–)	
Ti2	16d	1/2	1/2	1/2	4.2(2)	1.0(–)		1/2	1/2	1/2	0.9(3)	1.0(–)	
Fe	32e	0.70651(6)	0.70651(6)	0.70651(6)	0.92(3)	1.0(–)		0.7010(1)	0.7010(1)	0.7010(1)	1.42(8)	1.0(–)	
O	16c	0	0	0	0.5(–)	0.553(6)		0	0	0	1.41(5)	0.54(3)	
D1	32e ₁	–	–	–	–	–		0.033(1)	0.217(1)	0.033(1)	2.6(1)	0.149(9)	
T2	32e ₃	–	–	–	–	–		0.062(4)	0.062(4)	0.062(4)	2.6(1)	0.048(9)	
D2	192i	0.500(1)	0.560(2)	0.355(2)	1.5(–)	0.034(2)		0.4806(7)	0.5675(7)	0.3621(6)	2.6(1)	0.201(5)	
D3	96g ₁	0.2799(1)	0.2799(1)	0.1524(2)	1.3(1)	0.437(5)		0.4690(4)	0.4690(4)	0.1554(5)	2.6(1)	0.434(7)	
D7	8a	1/8	1/8	1/8	3.7(2)	1.00(1)		1/8	1/8	1/8	5.7(6)	0.81(4)	

*M1= Ti для $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$ и $M1=0.331(7) Ti + 0.669(7) Zr$ для $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$.

Полученные волюметрические данные свидетельствуют об уменьшении водород-сорбционной емкости при повышении содержания кислорода в исследованных соединениях, и наоборот - емкость возрастает при увеличении соотношения Zr/Ti. В табл. 2 показано распределение D-атомов по позициям и количество D-атомов на элементарную ячейку для всех изученных дейтеридов в данной работе. Для сравнения мы привели также литературные данные для дейтеридов $Ti_4Fe_2OD_{2.25}$ [2] и $Zr_4Fe_2O_{0.25}D_{9.9}$ [3]. В основном исследованные дейтериды сохраняют кубическую структуру исходной металлической матрицы (стр. тип Ti_2Ni) с расширением объема элементарной ячейки на 13-17%, или 2,3-2,5 Å³ на один атом дейтерия соответственно. Однако, авторы работы [3] наблюдали некоторое искажение металлической матрицы дейтерида $Zr_4Fe_2O_{0.25}D_{9.9}$, и поэтому мы можем увидеть в таблице 2 некоторые особенности распределения D-атомов для этого соединения по сравнению с другими.

Для всех изученных дейтеридов характерно частичное заполнение атомами дейтерия 2-х типов тетраэдров $(Zr,Ti)_3Fe$ (192i и 96g). В этих пустотах аккумулируется основная часть D-атомов. Октаэдры $(Zr,Ti)_6$ заполнены в соединениях на основе Ti вплоть до состава $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}$. Наоборот, D1-позиции внутри тетраэдров $(Zr,Ti)_3Fe$ (или позиции T1 и T2 на треугольных $(Zr,Ti)_3$ гранях этих тетраэдров) заполняются только в обогащенных цирконием соединениях и степень их заполнения возрастает с увеличением содержания циркония. В целом, заполнение и распределение атомов дейтерия в структуре изученных дейтеридов сильно зависит от соотношения Zr/Ti и содержания кислорода. Нами также показано индуцированное водородом перераспределение атомов кислорода между различными типами октаэдров $(Zr,Ti)_6$ в дейтеридов $TiZr_3Fe_2O_{0.3}D_{7.3}$ и $Zr_4Fe_2O_{0.5}D_{8.1}$. Подобное явление нами наблюдалось для дейтеридов $Zr_3NiO_xD_y$ и $Zr_3V_3O_xD_y$.

Таблица 2. Заполнение различных пустот атомами дейтерия в дейтеридах $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$

Позиция дейтерия	Координация	Число атомов дейтерия на элементарную ячейку						
		$Ti_4Fe_2OD_{2.25}$	$Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.53}$	$Ti_3ZrFe_2O_{0.3}D_{6.4}$	$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.82}$	$TiZr_3Fe_2O_{0.3}D_{7.3}$	$Zr_4Fe_2O_{0.5}D_{8.1}$	$Zr_4Fe_2O_{0.25}D_{9.9}$
D1 in 32e ₁	M1 ₃ Fe	—	—	—	4.77	—	21.66	22.11
T1 in 32e ₂	M1 ₃	—	—	—	—	16.96	7.2	6.46
T2 in 32e ₃	M1 ₃	—	—	5.12	1.54	2.69	11.94	—
D2 in 192i	M1 ₂ M2Fe	18.72	6.53	21.89	38.59	35.33	58.75	49.92
D3 in 96g ₁	M ₃ Fe	8.72	41.95	68.93	41.66	61.44	27.36	45.02
D4 in 96g ₂	M1M2Fe ₂	—	—	—	—	—	—	6.86**
D5 in 8b	Fe ₄	—	—	—	—	—	—	2.08
D6 in 32e ₄	M1Fe ₃	—	—	—	—	—	—	—
D7 in 8a	M1 ₆	8	8	5.76	6.48	—	—	—
D8 in 16c	M1 ₆	—	—	—	—	—	—	—
Сумма		35.44	56.48	101.70	93.04	116.42	126.91	132.45

* М соответственно Ti и/или Zr;

** эта позиция соответствует 48(f) (0.7795,1/8,1/8), которая заполняется только в $Zr_4Fe_2O_{0.25}D_{9.9}$.

Выводы

Методами рентгеноструктурного и нейтронографического анализа исследована кристаллическая структура насыщенных дейтеридов модифицированных кислородом соединений $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ (x=0.3; 0.5). Изучено и проанализировано распределение D-атомов в металлической матрице в зависимости от соотношения Ti/Zr и содержания кислорода. Проведено сравнение полученных кристаллографических данных и структур других кислород-стабилизированных η-фаз на основе Ti и Zr.

Данная работа выполнена при поддержке Шведского института (программа Висби), а также при содействии в проведении эксперимента Г. Рундлофа и А. Ванберга.

Литература

- [1] Zavaliy I.Yu., Woicik G., Mlynarek G. *et al.* Phase-structural characteristics of $(Ti_{1-x}Zr_x)_4Ni_2O_{0.3}$ alloys and their hydrogen gas and electrochemical properties. J. Alloys Comp., **314**, 124 (2001).
- [2] C.Stioui, D.Fruchart, A. Rouaut *et al.*, Crystal structure of the $Ti_4Fe_2OD_{2.25}$ deuteride. Mat. Res. Bull. **16**, 869 (1982).
- [3] I.Yu. Zavaliy, A.O. Pecharsky, R. Cerny, *et al.* Crystal structure and properties of $Zr_4Fe_2O_xH_y$. Proc. of 20-th European Crystallographic Meeting (ECM'2001), Krakow, 2001, p.304.