

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ИОННОСТИ МЕТАЛЛ-ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ГИДРИДАХ И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

Добровольский В.Д.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ
Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина,
e-mail: Valentindd@list.ru

Многочисленные исследования соотношений между термодинамическими, водородсорбционными характеристиками гидридов металлов и параметрами их электронного строения указывают на существование связи аккумулирующей способности металлгидрида, устойчивости образующейся его атомной структуры с особенностями электронной структуры валентной зоны, характером металл-водородных связей в гидриде, величиной перенесенного заряда от атомов металла к атомам водорода (или наоборот). Одна из таких связей установлена нами [1,2] при изучении методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) электронной структуры гидридов металлов 1У группы таблицы Менделеева и гидридов интерметаллидов состава АВ и АВ₅. Прямым рентгено-спектральным методом по сдвигу спектров поглощения металлов-компонентов гидридо-образующих соединений при переходе к их гидридам установлена связь между величиной перенесенного от металла к водороду заряда и величиной равновесного, соответствующего плато изотермы, давления, термической устойчивостью гидрида. Можно сказать, что установлена корреляция между степенью ионности металл-водородных связей в изученных гидридах и их водородсорбционными и термодинамическими свойствами. В результате проведенных экспериментов было замечено, что металлгидриды, у которых равновесное давление при комнатной температуре близко к атмосферному и которые обладают низкой термической устойчивостью и диссоциируют при достаточно низких температурах, как правило обнаруживают практически полное отсутствие ионной составляющей металл-водородных связей, которые оказывались преимущественно ковалентного или ковалентно-металлического характера. Рентгеноспектральные исследования двух металлгидридов TiFeH_{1,8} и LaNi₅H_{6,9}, которые находят сегодня наибольшее практическое использование, подтверждают это наблюдение. Действительно, из рис.1а,б

видно, что при переходе от TiFe к TiFeH_{1,8} сдвиг К-спектров поглощения железа и титана в пределах ошибки измерения отсутствует, что свидетельствует об одинаковом зарядовом состоянии атомов железа и титана в интерметаллиде и его гидриде и позволяет говорить о том, что атомы водорода при образовании связи Me – H не отдают в безраздельное владение атомам-соседям титана и железа сколько-нибудь заметную часть своего заряда, т.е. что ионная составляющая металл-водородных связей в гидриде TiFeH_{1,8} практически отсутствует. В то же время этому гидриду, как известно, присуще равновесное давление, близкое к атмосферному, и низкая температура его диссоциации.

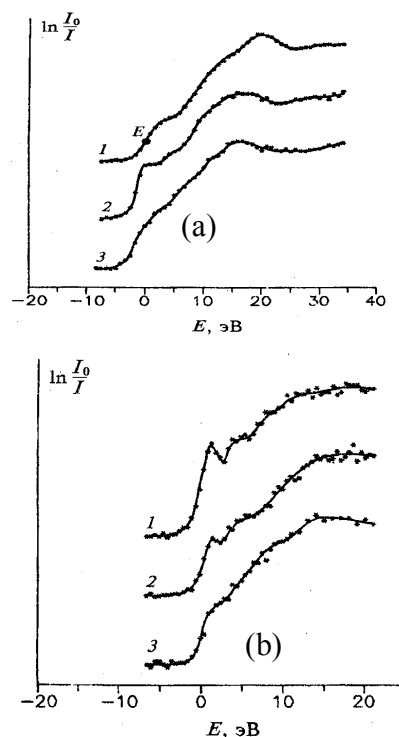


Рис.1. К-спектры поглощения Fe (а) и Ti (б) в металле-1, TiFe-2, TiFeH_{1,8}-3.

При образовании гидрида LaNi₅H_{6,9} зарядовое состояние атомов никеля и лантана практически не изменяется и остается тем же,

что и в LaNi_5 . Об этом свидетельствует практически одинаковое положение точки "А" на кривых К-спектров поглощения никеля в LaNi_5 и $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,9}$ и на кривых L_{111} - спектров поглощения лантана в этих соединениях, которые приведены на рис.2. Этот результат позволяет констатировать отсутствие переноса заряда от атомов лантана и никеля к атомам водорода при переходе $\text{LaNi}_5 \rightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_{6,9}$, а, следовательно, говорить об отсутствии ионной составляющей металл-водородных связей La-H и Ni-H, а сами эти связи характеризовать как существенно ковалентные или ковалентно – металлические. Отметим, что гидрид $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,9}$, как и изученный гидрид $\text{TiFeH}_{1,8}$, разлагается при невысокой температуре, а его равновесное давление при комнатной температуре близко к атмосферному.

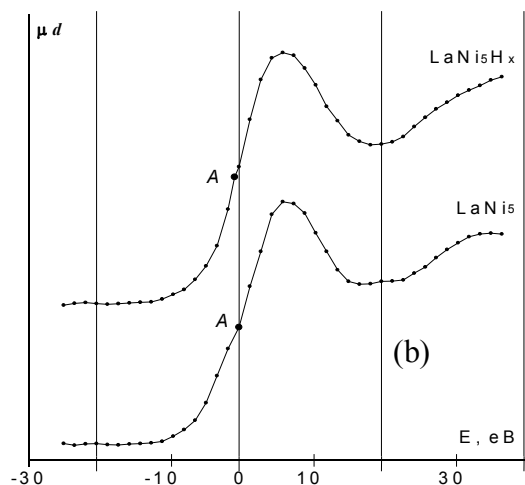
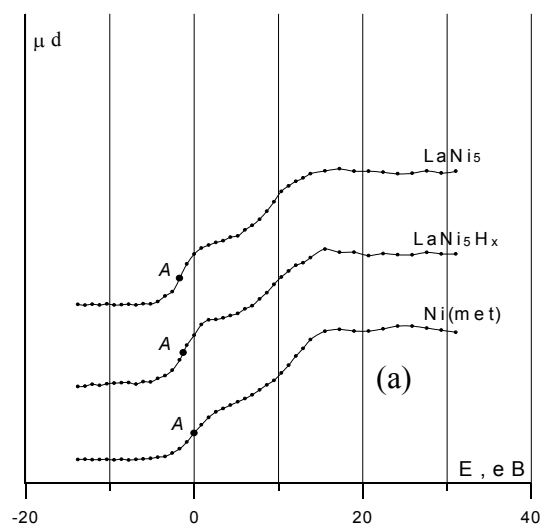


Рис.2. К-спектры поглощения Ni (a) и L_{111} -спектры поглощения La (b) в LaNi_5 и $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,9}$.

Полученные нами данные изучения методом РАС характера химических связей в бинарных гидридах Ti, Zr, Hf [2] и в последнее время иттрия говорят в пользу существования корреляции между степенью ионности связей

Me-H в гидридах и их термической устойчивостью. В гидриде титана $\text{TiH}_{1,83}$ (γ -фаза), который термически значительно устойчивее $\text{TiFeH}_{1,8}$ и $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,9}$ и температура разложения которого выше 500°C , а равновесное давление при комнатной температуре значительно ниже атмосферного, связи титан – водород, исходя из результатов рентгеноспектрального изучения (рис.3), уже нельзя отнести к чисто ковалентным. Учитывая сдвиг в 0,9 эВ К-края поглощения титана в $\text{TiH}_{1,83}$ по сравнению с его положением в металлическом титане, можно сделать вывод о передаче атомами титана части своих валентных электронов атомам водорода, т.е. о частично ионном характере связей Ti-H, которые имеют в основном ковалентный характер. К аналогичным выводам приходим при анализе характера Me-H связей в гидридах циркония и иттрия.

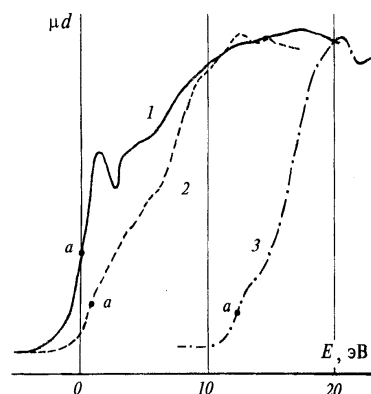


Рис.3. К-спектры поглощения Ti в металле-1, $\text{TiH}_{1,83}$ -2, TiO_2 -3.

Таким образом, изучение вопроса переноса заряда в металлгидридах, роли заряда иона водорода в формировании их водород-сорбционных свойств позволяет не только лучше понять химическую природу этих соединений, но и лучше, опираясь на научный подход, прогнозировать и управлять их сорбционными характеристиками, например, путем легирования и др.

Литература

- Добровольский В.Д., Ендржеевская С.Н., Копылова Л.И., Копылова Е.И. Рентгеновские К-спектры поглощения Ti и Fe в соединении TiFe и его γ -гидриде. Металлофизика и новейшие технологии.-1998, т.20, с.76-79.
- Копылова Е.И., Добровольский В.Д., Морозов И.А., Копылова Л.И. О переносе заряда в гидридах металлов IY группы таблицы Менделеева. Металлофизика и новейшие технологии.- 2000, т. 22, с.11-14.