

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF κ -Zr₉V₄SH_{23.5} HYDRIDE

Zavaliy I.Yu.* , Černý R.⁽¹⁾, Koval'chuck I.V., Riabov A.B. , Denys R.V.

Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova St., Lviv, 79601, Ukraine

⁽¹⁾ University of Geneva, Laboratory of Crystallography, 24 quai E.-Ansermet, Geneva, Switzerland

Introduction

We have studied intensively hydride formation in oxygen-stabilised intermetallic compounds (IMC) based on Zr(Ti, Hf) with structure types of Ti₂Ni and Re₃B, efficient hydrogen absorbers [1,2]. A new object of our studies is a large group of high-temperature IMC with Hf₉Mo₄B-type structure (so called κ -phases), which are formed in systems of *d*-metals in the presence of *p*-elements (B, P, S, etc.). This structure is composed of a metal atom sublattice of the Mn₃Al₁₀-type, where the triangular-prismatic and/or octahedral interstices are filled with *p*-elements. The variety of κ -phase compositions can be described by a formula M_{9+x}M'_{4-x}XX'₃ [3,4]. The different ratio of two metals and the number of inserted non-metallic atoms can cause a wide range of hydrogen absorption-desorption properties and the amount of absorbed hydrogen. Hydride formation by Zr-based κ -phases has not been studied before. In this work we present new experimental results on the formation of κ -Zr₉V₄SH_{23.5} hydride, as well as results of crystal structure determination of the corresponding deuteride by means of X-ray and neutron powder diffraction.

Results and discussion

The κ -Zr₉V₄SH_{23.5} has been synthesized for the first time. The parent alloy was annealed at 1160°C, and it contained κ -phase with traces of α -Zr and λ_2 -ZrV₂. Lattice parameters for the hexagonal κ -Zr₉V₄S ($a=8.6321(5)$, $c=8.6241(7)$ Å) fit well with the literature data [3]. The Zr₉V₄SH_{23.5} hydride was synthesized by saturation from gaseous phase at room temperature and 0.12 MPa hydrogen pressure in autoclave after the activation of a sample in vacuum at 350-400 °C. The measured hydrogen absorption capacity (volumetric method) of κ -Zr₉V₄S was 1.77 H/M, which is slightly higher than that of other earlier studied Zr-based IMCs (Zr₂Fe-1.66, Zr₃V₃O_{0.6}-1.6, ZrV₂-1.63). The Rietveld refinement (program GSAS) of hydride structure with the use of X-ray data confirmed preserved metal atoms substructure (sp.gr. $P6_3/mmc$, $a=9.2715(2)$, $c=9.0756(4)$ Å,

$$\Delta a/a = 7.3\%, \quad \Delta c/c = 6.1\%, \quad \Delta V/V = 22.1\%, \\ \Delta V/\text{at.H} = 2.62 \text{ \AA}^3.$$

The projection of the structure of Zr₉V₄S κ -phase with outlined sublattice of Zr and V atoms is shown on Fig. 1.

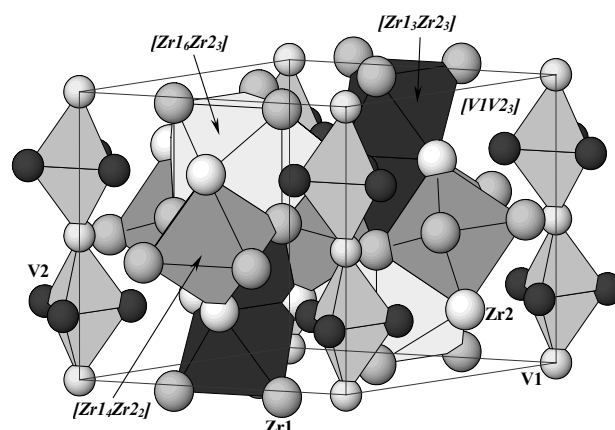


Fig. 1. Structure of Zr₉V₄S κ -phase.

Crystal chemistry analysis of the hydride structure was performed to predict the structure of the hydrogen sublattice. The model of the structure with completely occupied 24*l*, 6*h*, 2*d* and 12*k* sites gives a capacity of 22 H/f.u. Only 15 H/f.u. are positioned in Zr₃V and Zr₂V₂ tetrahedra, whereas 7 H/f.u. fill triangles between Zr₆ octahedra. It should be noted that without positioning hydrogen atoms in these triangular Zr₃ interstices it is impossible to model the structure of *k*-hydride with a capacity, close to the experimentally observed value. The proposed model satisfies as well other criteria of structural chemistry of metal hydrides: sizes of occupied interstices exceed 0.4 Å and are within 0.44...0.52 Å, which corresponds to data about the formation of hydrogen sublattice in Zr-based hydrides. The distance between two neighbouring H-atoms is longer than 2Å.

Neutron powder diffraction study of Zr₉V₄SD_{23.5} deuteride was carried out (Paul Scherrer Institute, Switzerland, high-resolution diffractometer HRPT at $\lambda = 1.494$ Å) to localize the deuterium atoms. Experimental, theoretical and differential neutron diffraction profiles (Rietveld refinement, FullProf) are shown in Fig.2. The crystallographic parameters are given in Table 1.

* Fax: 380 (322) 649427; E-mail: zavaliy@ipm.lviv.ua.

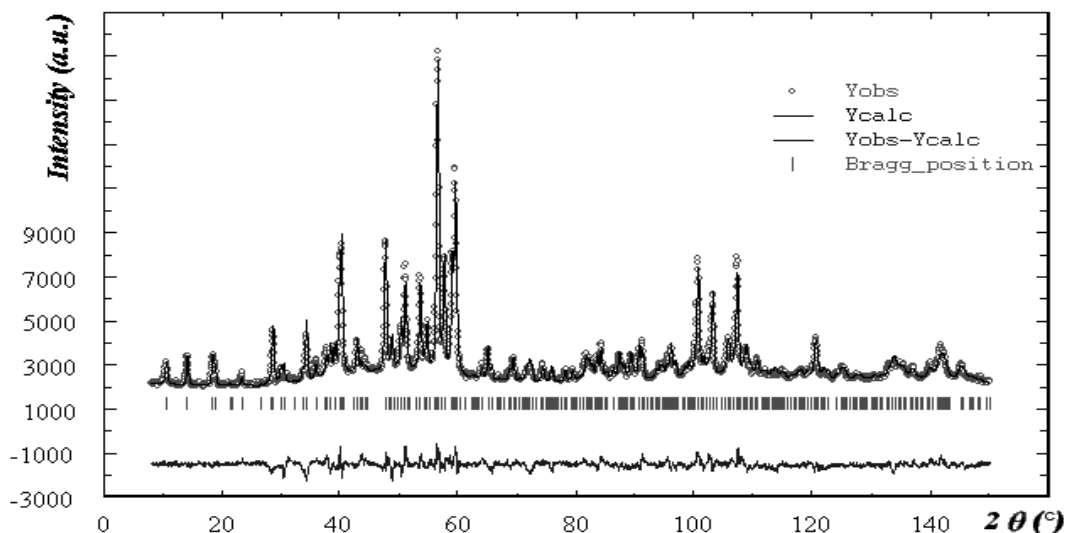


Fig. 2. Rietveld plot of neutron powder diffraction data of $Zr_9V_4SD_{23.5}$ deuteride.

Table 1. Crystallographic data of $Zr_9V_4SD_{20.8(2)}$
($P6_3/mmc$, $a=9.2779(5)$, $c=9.0779(5)$ Å, $R_{wp}=0.046$, $\chi^2=6.43$)

Atom	Site	Surrounding	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$	Occupation
Zr1	6h	—	0.5445(6)	0.0891(6)	1/4	1.18(3)	1.0
Zr2	12k	—	0.2010(4)	0.4019(4)	0.0565(3)	1.18(3)	1.0
V1	2a	—	0	0	0	1.18(3)	1.0
V2	6h	—	0.8784(9)	0.7569(9)	1/4	1.18(3)	1.0
S	6h	—	0.264(3)	0.5286(33)	1/4	1.18(3)	1/3
D1	24l	T: $Zr_1Zr_2V_1$	0.3361(4)	0.0464(3)	0.12684(29)	1.64(3)	0.840(6)
D2	12k	T: $Zr_1V_1V_2$	0.0797(6)	0.1595(6)	0.13385(68)	1.64(3)	0.638(4)
D3	2d	Δ : Zr_1Zr_3	1/3	2/3	3/4	1.64(3)	0.852(6)
D4a	12k	Δ : Zr_1Zr_2	0.5890(8)	0.178(1)	0.4555(7)	1.64(3)	0.586(5)
D4b	12k	Δ : Zr_1Zr_2	0.435(1)	0.870(1)	0.366(1)	1.64(3)	0.334(0)
D4c	12k	Δ : Zr_1Zr_2	0.545(6)	0.090(6)	0.497(5)	1.64(3)	0.082(3)

Notes: T – tetrahedral, Δ – triangular interstices

The localization of 14 deuterium atoms (7 D/f.u.) in Zr_3 triangular faces has confirmed the theoretical prediction. This feature makes the structure similar to those of relative deuterides $Hf_2FeD_{4.5}$, $Zr_3V_3O_xD_{9.6}$ [6] and $Zr_3NiO_xD_y$ [2]. The deuterium sites can be theoretically fully occupied, which would give 25 D/f.u. However, a full occupancy of only one site (D4) was observed in our sample giving the refined deuterium content of 20.8(2) D/f.u. Filling of the D4 site causes a displacement of the sulphur atom from the 3-fold axis (sulphur position in the deuterium-free alloy), probably due to a repulsive D-S interaction (all observed D-S distances longer than 2.9 Å). As a result the D4 position is split in three positions: 59% in D4a, 33% in D4b and 8% in D4c. The difference between some predicted deuterium sites and the experimental result (D2 atoms fill 12k instead of 6h sites) as well as a slightly lower deuterium content (20.8 D/f.u.) in the refined composition compared to the predicted and volumetric method result need an additional analysis.

Acknowledgement

This work was carried out in the frame of INTAS 99-01884 project.

References

1. Zavalij I.Yu., Yelon W.B., Zavalij P.Yu. *et al*, The crystal structure of the oxygen-stabilized η -phase $Zr_3V_3O_xD_{9.6}$ J. Alloys Comp. 2000; 309: 75-82
2. Zavalij I.Yu., Černý R., Koval'chuk I.V., Saldan I.V. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3NiO_x phase with filled Re_3B -type of structure. J. Alloys Compounds, *in press*
3. Marking G.A., Young V.G., Franzen H.F. New group V κ -phases. J. Alloys Comp. 1996; 241: 98-111.
4. Mackay R., Franzen H.F. New Zirconium Kappa Phases. Z. Anorg. Allg. Chem. 1992; 616:154-156.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРИДА κ -Zr₉V₄SH_{23.5}

Завалий И.Ю.*, Черни Р.⁽¹⁾, Ковальчук И.В., Рябов А.Б., Денис Р.В.

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

⁽¹⁾ Université de Genève, Laboratoire de Cristallographie, quai Anseremet, 24, Genève, Switzerland

Введение

Ранее нами было уделено большое внимание исследованию гидридообразования кислород-стабилизированных интерметаллических соединений (ИМС) на основе Zr(Ti, Hf) со структурой типа Ti₂Ni и Re₃B, эффективных поглотителей водорода [1,2]. Новым объектом наших исследований стала большая группа высокотемпературных ИМС со структурой Hf₉Mo₄V (так называемые κ -фазы), образование которых происходит в системах *d*-металлов в присутствии атомов *p*-элементов (B, P, S и др.). Эта структура состоит из подрешетки металлических атомов типа Mn₃Al₁₀, в которой тригонально-призматические и/или октаэдрические пустоты заняты атомами *p*-элементов. Разнообразие составов κ -фаз можно описать формулой M_{9+x}M'_{4-x}XX'₃ [3,4]. Различное соотношение двух металлов и количество внедренных атомов неметалла в свою очередь могут определять широкий диапазон условий абсорбции-десорбции и количества поглощенного водорода. Гидридообразование κ -фаз на основе циркония ранее не изучалось. В данной работе мы представляем новые экспериментальные результаты об образовании гидрида κ -фазы Zr₉V₄SH_{23.5}, а также результаты исследования кристаллической структуры соответствующего дейтерида рентгеноструктурным и нейтронографическим методами.

Результаты и обсуждение

Впервые гидрид κ -фазы Zr₉V₄SH_{23.5} был синтезирован в этой работе. Исходный сплав после высокотемпературного отжига (1160°C) состоял из κ -фазы со следами примесей α -Zr и λ -ZrV₂. Периоды элементарной ячейки гексагонального κ -Zr₉V₄S ($a=8.6321(5)$, $c=8.6241(7)$ Å) хорошо соответствуют литературным данным. [3]. Синтез гидрида Zr₉V₄SH_{23.5} осуществляли путем насыщения из газовой фазы при комнатной температуре и давлении водорода в автоклаве 0.12 МПа после активации образца в вакууме при 350-400 °C. Измеренная волюметрическим методом водородсорбционная емкость κ -Zr₉V₄S составила 1.77 Н/М, что немного выше емкости других ранее исследованных ИМС

на основе Zr (Zr₂Fe-1.66, Zr₃V₃O_{0.6}-1.6, ZrV₂-1.63). Уточнение структуры гидрида по рентгеновским данным проведено методом Ритвельда с помощью программы GSAS (пр.гр. *P6₃/mmc*, $a=9.2715(2)$, $c=9.0756(4)$ Å, $\Delta a/a=7.3\%$, $\Delta c/c=6.1\%$, $\Delta V/V=22.1\%$, $\Delta V/at.N=2.62$ Å³).

Проекция структуры κ -фазы Zr₉V₄S с выделенными подрешетками из атомов циркония и ванадия представлена на рис. 1.

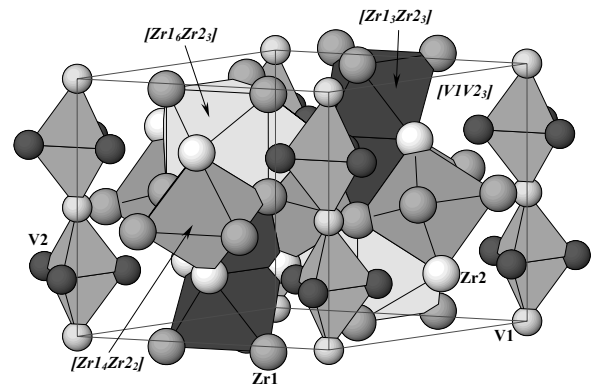


Рис. 1. Структура κ -фазы Zr₉V₄S.

Кристаллохимический анализ структуры гидрида был проведен с целью прогноза структуры водородной подрешетки. Модель структуры с полностью заполненными позициями 24*l*, 6*h*, 2*d* и 12*k* дает емкость 22 Н/ф.е. При этом лишь 15 Н/ф.е. расположены в тетраэдрах Zr₃V и Zr₂V₂, а 7 Н/ф.е. – в треугольниках между октаэдрами Zr₆. Следует отметить, что без размещения атомов водорода в этих треугольных пустотах Zr₃ невозможно смоделировать структуру κ -гидрида с емкостью, близкой к экспериментальному значению. Предложенная модель удовлетворяет и другие критерии структурной химии гидридов: размер заполненных пустот превышает 0.4 Å и находится в пределах 0.44...0.52 Å, что соответствует данным формирования водородной подрешетки для гидридов на основе Zr, а расстояние между двумя соседними H-атомами превышает 2Å.

Исследование дейтерида Zr₉V₄SD_{23.5} проведено с помощью нейтроновской порошковой дифракции (Институт Поля Шерера, Швейцария, высокораздельный дифрактометр HRPT, $\lambda=1.494$ Å).

* Факс: 38 (322) 649427; E-mail: zavaliy@ipm.lviv.ua

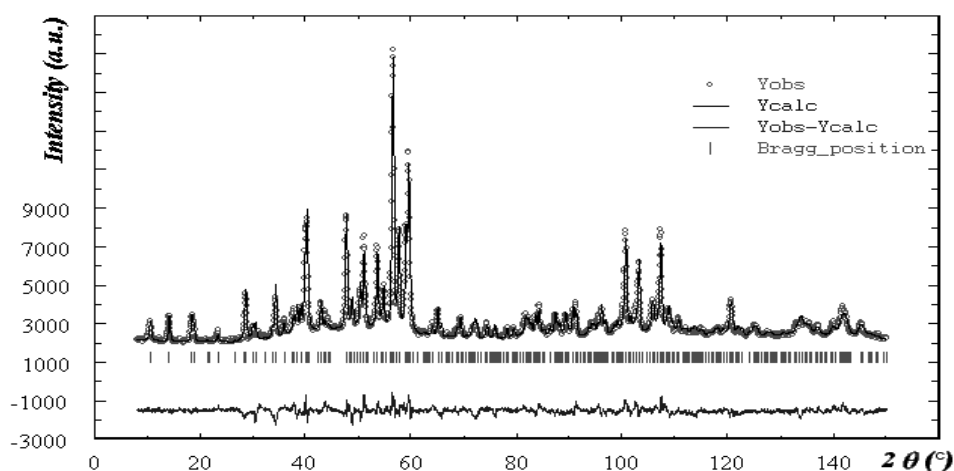


Рис.2. Нейтронографические профили дейтерида $Zr_9V_4SD_{23.5}$.

Таблица 1. Кристаллографические параметры $Zr_9V_4SD_{20.8(2)}$

Пр гр.: $R\bar{6}_3/mmc$; $a=9.2779(5)$, $c=9.0779(5)$ Å; ($R_{wp}=0.0461$; $\chi^2=6.43$)

Атом	Позиция	Огранка	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$	Occupation
Zr1	6h	—	0.5445(6)	0.0891(6)	1/4	1.18(3)	0.25
Zr2	12k	—	0.2010(4)	0.4019(4)	0.0565(3)	1.18(3)	0.50
V1	2a	—	0	0	0	1.18(3)	0.083
V2	6h	—	0.8784(9)	0.7569(9)	1/4	1.18(3)	0.25
S	6h	—	0.264(3)	0.5286(33)	1/4	1.18(3)	0.083
D1	24l	T: $Zr1_2Zr2V1$	0.3361(4)	0.0464(3)	0.12684(29)	1.64(3)	0.840(6)
D2	12k	T: $Zr1V1_2V2$	0.0797(6)	0.1595(6)	0.13385(68)	1.64(3)	0.319(2)
D3	2d	$\Delta:Zr1_3$	1/3	2/3	3/4	1.64(3)	0.071(1)
D4a	12k	$\Delta:Zr1Zr2_2$	0.5890(8)	0.178(1)	0.4555(7)	1.64(3)	0.293(3)
D4b	12k	$\Delta:Zr1Zr2_2$	0.435(1)	0.870(1)	0.366(1)	1.64(3)	0.167(0)
D4c	12k	$\Delta:Zr1Zr2_2$	0.545(6)	0.090(6)	0.497(5)	1.64(3)	0.041(3)

Примечание: Т – тетраэдрическая, Δ – треугольная пустоты

Экспериментальный, теоретический и разностный профили нейтронской дифракции (метод Ритвельда, FullProf) приведены на Рис.2. В табл.1 представлены кристаллографические параметры структуры. В экспериментально определенной структуре дейтерида подтверждено размещение 14 атомов водорода (7 H/ф.е.) в треугольных гранях Zr_3 . Этим исследованная структура похожа на структуру близкородственных дейтеридов $Hf_2FeD_{4.5}$, $Zr_3V_3O_xD_{9.6}$ [1] и $Zr_3NiO_xD_y$ [2]. Позиции дейтерия D1-D4 теоретически могут быть заполнены, что дает значение емкости 25 D/f.u. Однако, полностью заполненной оказалась только одна позиция (D4), а рассчитанная емкость составила 20.8(2) D/f.u. Заполнение этой D4 позиции является причиной смещения атомов серы из оси третьего порядка, на которой эти атомы находятся в исходном соединении, что по-видимому связано с определенным D-S отталкиванием (все наблюдаемые D-S расстояния превышают 2.9 Å). В свою очередь D4 расщепляется на три позиции: 59% в D4a, 33% в D4b и 8% в D4c. Отличие между прогнозируемой моделью и экспериментальным ре-

зультатом (заполнение атомами D2 позиции 12k вместо 6h) и немного низшее значение емкости в рассчитанном составе (20.8 H/ф.е.) в сравнении с волюметрически определенным количеством поглощенного водорода требуют дополнительного анализа.

Эта работа выполнена в рамках гранта INTAS 99-01884.

Литература

1. Zavaliy I.Yu., Yelon W.B., Zavaliy P.Yu. *et al*, The crystal structure of the oxygen-stabilized η -phase $Zr_3V_3O_xD_{9.6}$. *J. Alloys Comp.* 2000; 309: 75-82.
2. Zavaliy I.Yu., Cerny R., Koval'chuck I.V., Saldan I.V. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3NiO_x phase with filled Re_3B -type of structure. *J. Alloys Compounds*, *in print*.
3. Marking G.A., Young V.G., Franzen H.F. New Group V κ -phases. *J. Alloys Comp.* 1996; 241: 98-111.
4. Mackay R., Franzen H.F. New Zirconium Kappa Phases. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992; 616: 154-156.