

SPECIFIC FEATURES OF THE FORMATION AND THE BEHAVIOR OF VANADIUM-CONTAINING HYDRIDE PHASES

Padurets L.N., Shilov A.L.*, Kuznetsov N.T.
Institute of General & Inorganic Chemistry of RAS
Leninskii prospekt 31, Moscow, 119991, Russia

Introduction

Some peculiarities of the behavior of hydride systems based on V-containing metallic materials were considered. The corresponding results have been obtained during investigations of the hydrogen interaction with pure vanadium, Ti-V, Ti-V-Fe, Ti-V-M (M = Cr, Mo, W), Zr-V, Ta-V, and Ti-La-V alloys and binary IMCs ZrV₂, HfV₂, TaV₂, and IMCs-based solid solutions ZrCr_{2-x}V_x, and TiMn_{1.5-x}V_x [1-7].

Results and discussion

Conditions favouring the maximal hydrogen saturation under moderate conditions (at P (H₂) < 0.1 MPa) of the above materials were determined. The original method of the step-wise low-temperature synthesis (in some cases followed by the low-temperature stabilization by air) was used to obtain stable highly-saturated hydrides VH₂, ZrV₂H_{6-x}, and Ti_{1-x}V_{x-y}Cr(Mo,W)_yH₂ [1, 4, 5]. For some hydrides Ti_{1-x}V_xH₂ and Ti_{1-x}V_{x-y}Fe_yH₂ the theoretical limit of the volume hydrogen content N_H was reached. In most cases the vanadium addition results in the increase of hydrogen absorption by alloys and IMCs, especially at low temperatures. However, it must be noted that hydride formation in the studied systems is very sensitive to the quality (purity) of the initial vanadium due to its high ability to form complex (ternary) oxide and nitride phases.

As for the thermal stability of hydrides, it is much more affected by V (unlike other d-metals) in the sense of hydrogen evolution character rather than in desorption temperature [4, 7].

Phase transformations in V-H(D), b.c.c.-TaV₂-H(D), and C15-Zr(Hf, Ta)V₂-H(D) systems have been studied in the wide temperature and hydrogen concentration ranges using DSC, DTA, NMR, X-ray and neutron diffraction methods. The ZrV₂-D, HfV₂-D, and HfV₂D₄-HfV₂H₄ phase diagrams were constructed [8-12]. All the system studied are extremely rich in hydride phases, as well as in phase and structural transformations in the low-temperature region. The well-pronounced isotope effects were found in most systems.

The ZrV₂-H system was used to demonstrate the difference in the behavior of

hydrides based on crystalline and amorphous metallic materials [13].

Conclusions

The nature of vanadium as a hydride-forming element manifests itself not only in the high hydrogen capacity n_H of the corresponding alloys and IMCs but also in some other aspects. Two of them must be especially noted.

- The constancy (regularity) of the vanadium-hydrogen distance (d_{V-H}) in different hydrides;
- The tendency of hydrogen in V-containing Laves-phases to occupy *e*-positions with [A3B] environment (side by side with *g*-positions [2A2B]; B = V) even at relatively low n_H values.

The first circumstance causes in particular the abnormally low hydrogen capacity of C15-TaV₂ (1.7 H/mol). The keeping of the typical (regular) distances d_{Ta-H} and d_{V-H} results in the essential increase of the H-H blocking coefficient in *g*-positions [14].

The combination of both factors (in conditions of the appreciable *e-g* blocking and the different *e*-occupation by H and D atoms) results in the difference of the HfV₂-H and HfV₂-D phase diagrams in the region n_H = 3.5-4.2 [15, 16].

References

1. Padurets L.N., Chertkov A.A., Mikheeva V.I. Synthesis and some properties of vanadium and niobium dihydrides. Russ. J. Inorg. Chem. 1977; 22 (6): 1717-1719.
2. Sokolova E.I., Padurets L.N., Kost M.E., Kuznetsov N.T. Peculiarities of interaction of Ti-80%V alloy with hydrogen. Russ. J. Inorg. Chem. 1988; 33 (6): 1601-1602.
3. Sokolova E.I., Padurets L.N., Shilov A.L., Kuznetsov N.T. Hydride phases based on titanium alloys. Coordination Chemistry. 1992; 18 (5): 515-520.
4. Padurets L.N., Shilov A.L., Kuznetsov N.T. Interaction of ternary beta-Ti alloys containing Group VB and VIB elements with hydrogen. Russ. J. Inorg. Chem. 1998; 43 (6): 819-824.
5. Padurets L.N., Sokolova E.I., Kost M.E., Kuznetsov N.T. Interaction of Zr-V alloys with

- hydrogen. Russ. J. Inorg. Chem. 1989; 34 (2): 311-315.
6. Kost M.E., Kuznetsov N.T., Padurets L.N., Sokolova E.I., Shilov A.L. Influence of hydrides preparation and storage conditions on conversions in hydride systems. In: Chemistry of Inorganic Hydrides. Moscow: Nauka. 1990: 234-240.
 7. Padurets L.N., Shilov A.L., Kuznetsov N.T. Hydrogen absorption by pseudo-binary Laves phases in the Zr-V-Cr system. Coordination Chemistry. 1992; 18 (5): 511-514.
 8. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Kuznetsov N.T. Interaction of TaV₂ alloy with hydrogen. Russ. J. Inorg. Chem. 1997; 42 (2): 136-140.
 9. Fischer P., Fauth F., Skripov A.V., Podlesnyak A.A., Padurets L.N., Shilov A.L., Ouladdiaf B. Neutron diffraction study of deuterium ordering in C15 type TaV₂D_x (x>1) in the temperature range of 1.5-295 K. J. Alloys Comp. 1997; 253-254: 282-285.
 10. Irodova A.V., Lavrova O.A., Laskova G.V., Kost M.E., Padurets L.N., Shilov A.L. ZrV₂-D phase diagram. Russ. J. Inorg. Chem. 1988; 33 (7): 1879-1882.
 11. Skripov A.V., Belyaev M.Yu., Stepanov A.P., Dobrokhotova Zh.V., Padurets L.N., Shilov A.L. Phase transformations in the HfV₂-D system. J. Alloys Comp. 1993; 201: 145-149.
 12. Padurets L.N., Sokolova E.I., Dobrokhotova Zh.V., Shilov A.L. Deuterides in the HfV₂-D system. Russ. J. Inorg. Chem. 1995; 40 (4): 669-674.
 13. Padurets L.N., Kost M.E., Vavilova V.V. Interaction of amorphous ZrV₂ with hydrogen. Russ. J. Inorg. Chem. 1987; 32 (2): 517-520.
 14. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Kuznetsov N.T. Low-temperature transitions in TaV₂ hydrides. Russ. J. Inorg. Chem. 2000; 45 (9): 1401-1404.
 15. Skripov A.V., Belyaev M.Yu., Kozhanov V.N., Stepanov A.P., Kost M.E., Padurets L.N. Phase transitions in HfV₂H_xD_{4-x}: isotopic effects. Solid State Commun. 1986; 57 (4): 249-252.
 16. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Skripov A.V., Belyaev M.Yu. The mechanism of order-disorder transition in HfV₂H_{4-x}D_x. Russ. J. Inorg. Chem. 1997; 42 (4): 459-463.

СПЕЦИФИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ПОВЕДЕНИЯ ВАНАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРИДНЫХ ФАЗ

Падурец Л.Н., Шилов А.Л. *, Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии РАН
Ленинский проспект, 31, Москва 11991, Россия

Введение

Обсуждены некоторые особенности поведения гидридных систем на основе ванадий-содержащих металлических материалов. Соответствующие выводы основаны на результатах изучения взаимодействия с водородом металлического ванадия, сплавов Ti-V, Ti-V-Fe, Ti-V-M (M = Cr, Mo, W), Zr-V, Ta-V, Ti-La-V, бинарных ИМС ZrV_2 , HfV_2 , TaV_2 и твердых растворов на их основе: $ZrCr_{2-x}V_x$, $TiMn_{1.5-x}V_x$ [1-7].

Результаты и их обсуждение

Определены условия для максимального насыщения водородом в мягких условиях (при $P(H_2) < 0.1$ МПа) указанных материалов. Методом ступенчатого низкотемпературного синтеза (порой дополняемого стабилизацией гидридов воздухом при низкой температуре) получены устойчивые, максимально насыщенные водородом гидриды VH_2 , ZrV_2H_{6-x} , $Ti_{1-x}V_{x-y}Cr(Mo,W)_yH_2$ [1, 4, 5]. Для ряда гидридов $Ti_{1-x}V_xH_2$ и $Ti_{1-x}V_{x-y}Fe_yH_2$ достигнут теоретический предел объемного содержания водорода n_H . В большинстве случаев добавление ванадия приводит к увеличению абсорбции водорода (особенно – при понижении температуры) сплавами и ИМС. При этом следует отметить, что гидридообразование в изученных системах чрезвычайно чувствительно к качеству (чистоте) исходного металлического ванадия ввиду склонности V к образованию сложных (тройных) оксидных и нитридных фаз.

Что касается термической устойчивости гидридов, то ванадий, в отличие от иных d-металлов, влияет не только (и не столько) на температуру, но и на характер выделения водорода [4, 7].

Методами ДСК, ДТА, ЯМР, РФА и нейтронографии исследованы фазовые превращения в системах V-H(D), ОЦК-TaV₂-H(D) и С15-Zr(Hf, Ta)V₂-H(D) в широких интервалах температуры и содержания

водорода; построены фазовые диаграммы систем ZrV₂-D, HfV₂-D и HfV₂D₄-HfV₂H₄ [8-12]. Все исследованные системы характеризуются исключительным богатством гидридных фаз и различных структурных превращений в низкотемпературной области. В большинстве систем наблюдаются ярко выраженные изотопные эффекты.

На примере системы ZrV₂-H показана разница в поведении гидридов на основе кристаллических и аморфных металлических материалов [13].

Выводы

Природа ванадия как особого гидридообразующего элемента определяет не только высокую абсорбционную емкость соответствующих сплавов и ИМС, но и еще ряд моментов, из которых особо отметим:

- постоянство расстояния ванадий-водород (d_{V-H}) в различных гидридах;
- склонность водорода к заполнению (в фазах Лавеса) e-позиций с огранкой [A3B] (наряду с g-позициями с огранкой [2A2B]; B = V) уже при относительно невысоких величинах содержания водорода n_H .

Первое обстоятельство, в частности, является причиной аномально низкой абсорбционной емкости С15-TaV₂ (1.7 H/моль): выдерживание характерных расстояний d_{Ta-H} и d_{V-H} приводит к резкому повышению коэффициента H-H блокирования в g-позициях [14].

Сочетание обоих моментов (при наличии заметного e-g блокирования и разной степени заселенности e-позиций атомами H и D) определяет различный вид фазовых диаграмм HfV₂-H и HfV₂-D в области $n_H = 3.5-4.2$ [15, 16].

Литература

1. Padurets L.N., Chertkov A.A., Mikheeva V.I. Synthesis and some properties of vanadium and

* Fax: ++7 (095) 9541279 E-mail: ashilov@rambler.ru

- niobium dihydrides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1977; 22 (6): 1717-1719.
2. Sokolova E.I., Padurets L.N., Kost M.E., Kuznetsov N.T. Peculiarities of interaction of Ti-80%V alloy with hydrogen. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1988; 33 (6): 1601-1602.
 3. Sokolova E.I., Padurets L.N., Shilov A.L., Kuznetsov N.T. Hydride phases based on titanium alloys. *Coordination Chemistry.* 1992; 18 (5): 515-520.
 4. Padurets L.N., Shilov A.L., Kuznetsov N.T. Interaction of ternary beta-Ti alloys containing Group VB and VIB elements with hydrogen. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1998; 43 (6): 819-824.
 5. Padurets L.N., Sokolova E.I., Kost M.E., Kuznetsov N.T. Interaction of Zr-V alloys with hydrogen. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1989; 34 (2): 311-315.
 6. Kost M.E., Kuznetsov N.T., Padurets L.N., Sokolova E.I., Shilov A.L. Influence of hydrides preparation and storage conditions on conversions in hydride systems. In: *Chemistry of Inorganic Hydrides.* Moscow: Nauka. 1990: 234-240.
 7. Padurets L.N., Shilov A.L., Kuznetsov N.T. Hydrogen absorption by pseudo-binary Laves phases in the Zr-V-Cr system. *Coordination Chemistry.* 1992; 18 (5): 511-514.
 8. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Kuznetsov N.T. Interaction of TaV₂ alloy with hydrogen. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997; 42 (2): 136-140.
 9. Fischer P., Fauth F., Skripov A.V., Podlesnyak A.A., Padurets L.N., Shilov A.L., Ouladdiaf B. Neutron diffraction study of deuterium ordering in C15 type TaV₂D_x (x>1) in the temperature range of 1.5-295 K. *J. Alloys Comp.* 1997; 253-254: 282-285.
 10. Irodova A.V., Lavrova O.A., Laskova G.V., Kost M.E., Padurets L.N., Shilov A.L. ZrV₂-D phase diagram. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1988; 33 (7): 1879-1882.
 11. Skripov A.V., Belyaev M.Yu., Stepanov A.P., Dobrokhotova Zh.V., Padurets L.N., Shilov A.L. Phase transformations in the HfV₂-D system. *J. Alloys Comp.* 1993; 201: 145-149.
 12. Padurets L.N., Sokolova E.I., Dobrokhotova Zh.V., Shilov A.L. Deuterides in the HfV₂-D system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1995; 40 (4): 669-674.
 13. Padurets L.N., Kost M.E., Vavilova V.V. Interaction of amorphous ZrV₂ with hydrogen. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1987; 32 (2): 517-520.
 14. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Kuznetsov N.T. Low-temperature transitions in TaV₂ hydrides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000; 45 (9): 1401-1404.
 15. Skripov A.V., Belyaev M.Yu., Kozhanov V.N., Stepanov A.P., Kost M.E., Padurets L.N. Phase transitions in HfV₂H_xD_{4-x}: isotopic effects. *Solid State Commun.* 1986; 57 (4): 249-252.
 16. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Skripov A.V., Belyaev M.Yu. The mechanism of order-disorder transition in HfV₂H_{4-x}D_x. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997; 42 (4): 459-463.