

УДК 546.8:546.112:546.82/83:541.13

АНАЛІЗ СТРУКТУР СПОЛУК – ПОГЛИНАЧІВ ВОДНЮ НА ОСНОВІ МАГНІЮ

О. Рябов, В. Березовець, І. Завалій

*Фізико-механічний інститут НАН України,
вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна,
e-mail: zavaliiy@ipm.lviv.ua*

На підставі кристалохімічного аналізу сполук Mg_3MnNi_2 ($M = Mn, Ti$) та $\eta-Zr_3TiFe_2O_{0,3}$ запропоновано модель структури гідридів $Mg_3MnNi_2H_x$. З'ясовано, що метод жорстких куль підходить для опису гідридів сполук магнію за умови врахування радіуса його атомів, визначеного з експериментальних рентгеноструктурних даних. Запропоновані моделі гідридів $Mg_3MnNi_2H_x$ підтверджено уточненням структури дейтериду $Mg_3MnNi_2D_{1,8}$ за нейтронографічними даними.

Ключові слова: сполуки магнію, гідриди інтерметалічних сполук, кристалічна структура.

Дослідження нових сплавів – поглиначів водню на основі магнію потребує ретельного дослідження структур цих сплавів та гідридів на їхній основі. Хоча структуру водневої підгратки гідридів (дейтеридів) можна визначити лише на підставі нейтронографічних експериментів, дані рентгенівської дифракції дають змогу проаналізувати структуру металеві матриці ІМС і гідриду, визначити розміри наявних пустот та вибрати найвірогіднішу модель структури гідриду.

Розмір пустот визначають, використовуючи так званий метод жорстких куль. За цим методом, між атомами металів, які розглядають як жорсткі кулі, треба вписати найбільшу за розміром сферу, центр якої і є центром пустоти, а радіус – відповідним радіусом пустоти. Цей метод ефективно застосовують для аналізу структур інтерметалічних гідридів, зокрема, за його допомогою з'ясовано, що у насичених гідридах сполук цирконію з залізом, кобальтом та нікелем, із упорядкованою водневою підграткою розміри заповнених пустот є у доволі вузькому інтервалі – від 0,48 до 0,53 Å, а більші та менші пустоти є вільними, незалежно від типу їхнього оточення. У цьому методі для звичайних інтерметалічних гідридів як радіуси навколишніх атомів металів вибирають табульовані атомні радіуси, визначені на підставі структурних даних для найстабільнішої алотропної модифікації металу.

Усі досліджувані досі поглиначі водню на основі сполук магнію стосувались комплексних гідридів (Mg_2NiH_4 , Mg_2CoH_5 , Mg_2FeH_6 , тощо), для яких структура є укладанням взаємно проникних каркасів з катіонів магнію та аніонів MH_n^{-m} [1–2]. Для інтерметалічних сполук магнію аналіз структури методом “жорстких куль” не застосовували, тому метою проведеного аналізу була верифікація придатності підходу для цієї групи сполук.

Ми синтезували та дослідили воденьсорбційні властивості нових сполук магнію з нікелем та іншими *d*-металами, здатних поглинати та виділяти водень за температур $<100^{\circ}\text{C}$, які мають невелику ємність за воднем (~ 1 ваг.%) порівняно з чистим магнієм та суттєві переваги в температурах поглинання та виділення водню [3,4]. Досліджені сполуки кристалізуються у структурному типі $\eta\text{-Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ – похідної від типу Ti_2Ni . Раніше ми та інші дослідники вивчили низку інтерметалідів, утворених у системах металів групи IVb (Ti, Zr, Hf) з перехідними металами, що належать до цього структурного типу. У ньому наявні три позиції атомів металів, а загальну формулу сполуки можна записати як $\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3$. Розміри атомів, що утворюють цю структуру, є у послідовності $r_{\text{M}_1} \geq r_{\text{M}_2} \geq r_{\text{M}_3}$. Розташування цих атомів у структурі таке: атоми M_1 утворюють просторовий каркас з двох типів октаедрів, атоми M_3 утворюють тетраедри, а M_2 розташовані між ними (рис. 1).

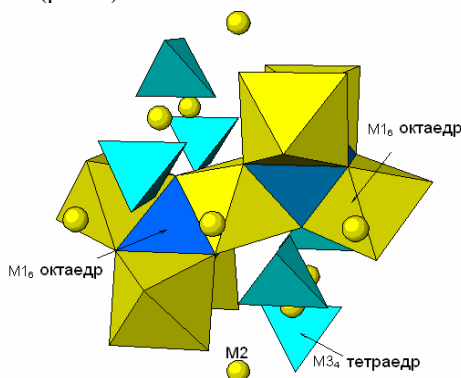


Рис.1. Елементи структурного типу Ti_2Ni

Ця структура містить вісім типів пустот: два типи октаедрів M_1M_6 та шість типів тетраедрів – два типи $\text{M}_1\text{M}_3\text{M}_3$, по одному $\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_3$, $\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_3$, $\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_3$ і M_3M_4 . У ряді структур гідридів також простежується втілення атомів Гідрогену у трикутні грані октаедрів, насамперед у трикутнику між двома сусідніми октаедрами, як це спостерігали у структурах $\text{Hf}_2\text{FeD}_{4.5}$ [5], $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}\text{D}_{9.6}$ [6]. Аналіз пустот у кристалічних структурах гідридів на основі $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{1-x}$ та Hf_2Fe дав змогу виявити, що більшість з них за розміром перевищують $0,4 \text{ \AA}$, тобто, по суті, у них можуть втілюватися атоми Гідрогену. Проте сусідні пустоти, розділені спільною трикутною гранню, не можуть заповнюватись одночасно через взаємне блокування. Аналіз взаємного розташування різних типів пустот структури дав змогу побудувати діаграму блокування (рис. 2). У цій діаграмі наявні пустоти D1-D4 і D9, придатні для заповнення воднем. Серед пустот D1-D4 відбувається взаємне блокування. У разі заповнення однієї з них сусідня пустота залишається вільною.

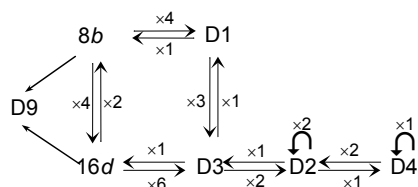


Рис. 2. Схема взаємного розташування пустот у структурах типу η -фази

Ми синтезували та дослідили рентгенографічно інтерметалічні сполуки магнію Mg_3TiNi_2 та Mg_3MnNi_2 та гідриди на їхній основі. На рис. 3 показано дифрактограми вихідного та наводненого сплаву Mg_3MnNi_2 . За одержаними кристалографічними даними обчислено радіуси пустот для вихідної сполуки Mg_3MnNi_2 та гідридів з різним вмістом Гідрогену $Mg_3MnNi_2H_x$ (див. табл. 1).

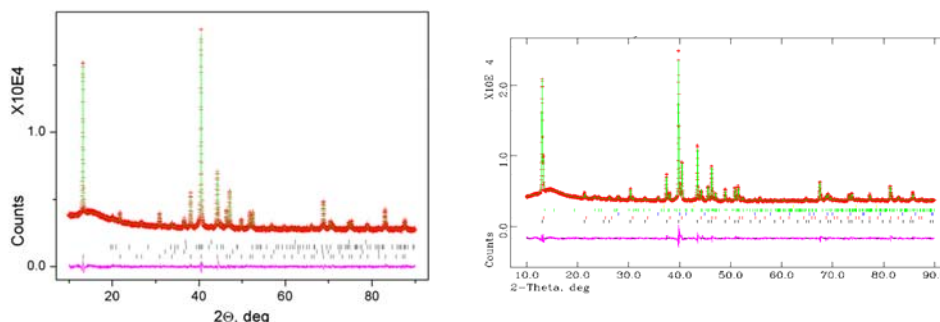


Рис. 3. Спостережений (+), розрахований (лінія нагорі) та різницевий (лінія внизу) профілі (XRD, Cu-K α) вихідного та наводненого сплаву Mg_3MnNi_2 . Показано брегівські піки складових гідридних фаз (з гори до низу): а) Mg_3MnNi_2 – Mg_3MnNi_2 , Mg, Mg_2Ni та MgO; б) $Mg_3MnNi_2H_{2,7}$ – β - $Mg_3MnNi_2H_{3-x}$, α - $Mg_3MnNi_2H_x$, MgH_2 та Mg_2NiH_4

Таблиця 1

Кристалічна структура та аналіз пустот металевої матриці Mg_3MnNi_2 , $Mg_3MnNi_2H_x$ та $Mg_3MnNi_2H_{3-x}$ (просторова група $Fd\bar{3}m$; 48 Mg в $48f(x\ 1/8\ 1/8)$; 16 Mn в $16c(0\ 0\ 0)$; 32 Ni в $32e(xxx)$)

	Mg_3MnNi_2	$Mg_3MnNi_2H_{-1,5}$	$Mg_3MnNi_2H_{3-x}$											
a , Å	11,5636(5)	11,645	11,7253(7)											
V , Å ³	1546,3(1)	1579,2	1612,0(2)											
$\Delta V/V$, %			4,2											
Атомні параметри:														
x в $48f(Mg)$	0,4255(4)	0,42265	0,4198(3)											
X в $32e(Ni)$	0,2057(2)	0,20545	0,2052(1)											
Аналіз пустот														
	Оточення	x	y	z	r , Å	x	y	z	r , Å	x	y	z	r , Å	
16d	O	Mg_6	1/2	1/2	1/2	0,62	1/2	1/2	1/2	0,64	1/2	1/2	1/2	0,67
8b	O	Mg_6	5/8	5/8	5/8	0,70	5/8	5/8	5/8	0,75	5/8	5/8	5/8	0,80
32e ₁₋₂	Tr	Mg_3	0,559	0,192	0,192	0,28	0,558	0,192	0,192	0,32	0,557	0,193	0,193	0,36
36g	T	Mg_3Ni	0,423	0,277	0,087	0,29	0,474	0,163	0,974	0,31	0,475	0,275	0,086	0,33
32e	T	Mg_3Ni	0,535	0,035	0,215	0,34	0,536	0,214	0,036	0,37	0,536	0,036	0,214	0,40
192i	T	Mg_2MnNi	0,372	0,195	0,986	0,30	0,372	0,263	0,054	0,30	0,303	0,238	0,122	0,30
96g	T	$MgNi_2Mn$	0,265	0,154	0,096	0,31	0,263	0,154	0,096	0,32	0,262	0,155	0,095	0,32
32e	T	$MnNi_3$	0,079	0,079	0,079	0,32	0,079	0,079	0,079	0,33	0,079	0,079	0,079	0,34
8a	T	Ni_4	1/8	1/8	1/8	0,37	1/8	1/8	1/8	0,38	1/8	1/8	1/8	0,35

Примітка. Атомні параметри для проміжного гідриду, виявленого на діаграмі тиск-склад-температура, визначали як середні між значеннями для вищого гідриду та ІМС.

Як видно з табл. 1, крім октаедричних пустот Mg_6 , розмір жодної з пустот не перевищує нижньої межі для втілення Гідрогену, яка дорівнює 0,4 Å. Це свідчить про неможливість застосування для розрахунку табульованого радіуса атомів магнію 1,602 Å [7]. На відміну від проаналізованих раніше сполук перехідних металів, магній належить до другої групи і тому, можливо, його зовнішня електронна оболонка є рухливішою, ніж у d -металів, через що у сполуках атоми магнію виявляють менший радіус.

Для перевірки цієї гіпотези ми провели аналіз міжатомних віддалей у двох ізоструктурних сполуках – Mg_3TiNi_2 та раніше дослідженій нами η -фазі $Zr_3TiFe_2O_{0,3}$. Як відомо, втілення атомів Оксигену в октаедричні пустоти несуттєво впливає на параметри комірки, а решта атомів у цих двох структурах мають майже однакові радіуси, оскільки радіус атома Mg (1,602 Å), збігається з радіусом атома Zr, а радіуси нікелю та заліза відрізняються незначно ($r_{Ni} = 1,246\text{Å}$; $r_{Fe}=1,274\text{Å}$). Результати розрахунків наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Порівняння структур Mg_3TiNi_2 та $Zr_3TiFe_2O_{0,3}$		
Параметр	Mg_3TiNi_2	$Zr_3TiFe_2O_{0,3}$
Період ґратки a , Å	11,673	11,99544
V , Å ³	1590,6	1726,0
x в $48f$	0,43396	0,43442
x в $32e$	0,2071	0,2064
Розміри пустот, Å:		
$r(i_1)R^*_3M^{**}$	0,30	0,45
$r(i_2)R_2M_2$	0,26	0,33
$r(i_3)R_3M$	0,34	0,35
$r(i_4)R_2M_2$	0,33	0,36
$r(i_5)RM_3$	0,33	0,34
$r(i_6)M_4$	0,41	0,42
$r(i_7)R_6$	0,63	0,68
$r(i_8)R_6$	0,60	0,66
$r(i_9)R_3$	0,22	0,43
Основні віддалі, Å:		
R–R*	3,076	3,164
	3,154	3,233
R–Ti	2,978	3,064
R–M**	2,785	2,872
	2,975	3,064
Ti–M	2,519	2,584
M–M	2,711	2,762

*–як R позначено Mg абоZr,

**–як M позначено Ni, Tiабо Fe,Ti.

Як видно з наведених даних, розмір елементарної комірки сполуки магнію є на 7,8% менший від розміру комірки ізоструктурної сполуки цирконію. Крім того, всі віддалі магнію від сусідів на 2,5–3,0 % менші, ніж відповідні віддалі від атомів цирконію.

Як бачимо, ефективний радіус атомів цирконію, визначений з віддалей $Zr-Zr$, $r_{Zr(ef)} = 1,599 \text{ \AA}$ і, фактично не відрізняється від табульованого радіуса цирконію $1,602 \text{ \AA}$. Водночас середній радіус магнію за експериментальними рентгеноструктурними даними (див. табл. 2) є помітно меншим – $1,5575 \text{ \AA}$. Використання цього останнього значення у розрахунках розмірів пустот, можливо, означить пустоти, втілення Гідрогену, які з огляду на розмір є можливими, що дасть змогу побудувати модель гідридної підґратки і оцінити максимальну можливу ємність сполуки за воднем.

Результати таких розрахунків наведено у табл. 3. У цих розрахунках, крім визначеного вище ефективного радіуса $r_{Mg(ef)} = 1,5575 \text{ \AA}$ використали також значення $1,5 \text{ \AA}$, яке цитують деякі фахові довідкові сайти, зокрема [8]. Як бачимо з наведених даних, найбільшою за розміром є пустота Mg_3Ni $32e$. Навіть у проміжному гідриді вона є більшою ніж поріг $0,40 \text{ \AA}$. Її заповнення дає змогу досягнути складу гідриду $Mg_3MnNi_2H_2$. У цьому разі її заповнення повністю блокуватиме розташування атомів Гідрогену у сусідніх пустотах $96g$, які в усіх розрахунках залишаються суттєво меншими, ніж пустоти $32e$. Іншою пустотою, до якої може втілюватися атом Гідрогену, є октаедри $16d$ Mg_6 . Як видно з табл. 3, вони є помітно меншими від октаедрів $8b$. Основним критерієм, того чи може атом Гідрогену залишитись в октаедрі, є розмір його трикутних граней. У деяких сполуках зі структурами, похідними до Ti_2Ni , атоми Гідрогену розташовуються не в октаедрах, а в центрах трикутних граней, спільних для двох октаедрів. У проаналізованій структурі, октаедри $16c$ мають дві грані розміром $0,35 \text{ \AA}$ і чотири грані $0,31 \text{ \AA}$, які є достатньо малими, щоб утримати всередині октаедра втілений атом Гідрогену. Повне заповнення цієї позиції дає один атом Гідрогену на формульну одиницю. Інший тип октаедрів Mg_6 має вісім однакових граней розміром $0,35 \text{ \AA}$, тому у проміжному гідриді у них може бути ще один атом Н.

Таблиця 3

Розміри пустот у структурі ІМС Mg_3MnNi_2 та її гідридів

Сполука		Mg_3MnNi_2			$Mg_3MnNi_2H_{1,5}$			$Mg_3MnNi_2H_{3-x}$		
	r_{Mg}	1,602	1,5575	1,5	1,602	1,5575	1,5	1,602	1,5575	1,5
$16d$	Mg_6	0,62	0,66	0,72	0,65	0,69	0,75	0,65	0,69	0,75
$8b$	Mg_6	0,70	0,75	0,81	0,75	0,80	0,83	0,75	0,78	0,84
$32e_{1-2}$	Mg_3	0,28	0,33	0,38	0,32	0,37	0,42	0,31	0,35	0,41
$96g$	Mg_3Ni	0,29	0,33	0,37	0,31	0,34	0,39	0,32	0,35	0,40
$32e$	Mg_3Ni	0,34	0,38	0,42	0,37	0,41	0,46	0,37	0,40	0,45
$192i$	Mg_2MnNi	0,30	0,32	0,35	0,30	0,32	0,35	0,33	0,35	0,38
$96g$	$MgMnNi_2$	0,25	0,27	0,29	0,32	0,33	0,34	0,34	0,35	0,37
$32e$	$MnNi_3$	0,32	0,32	0,32	0,33	0,33	0,33	0,35	0,35	0,35
$8a$	Ni_4	0,37	0,37	0,37	0,38	0,38	0,38	0,39	0,39	0,39

На підставі проведеного аналізу запропоновано таку модель структури гідридів $Mg_3MnNi_2H_{1,5}$: 16 H у $16d$ (Mg_6) + 8 H у $8b$ (Mg_6) = 24 атомів Н на комірку, що складає $1,5 \text{ H/ф.о.}$ Після подальшого розширення комірки унаслідок поглинання водню розташування атомів Н в останніх октаедрах стає малоімовірним, Гідроген переходить до сусідніх тетраедричних пустот Mg_3Ni $32e$, які стають достатньо великими. І структура гідриду має таку модель: $Mg_3MnNi_2H_3$ – 16 H у $16d$ (Mg_6) + 32 H у $32e$ (Mg_3Ni) = 48 атомів Н на комірку, 3 H/ф.о.

Обидві моделі задовільно описують спостережувані результати, зокрема, P – c – T діаграму[3]. Наявність похилого плато на ізотермі абсорбції та десорбції свідчить про одночасне існування нижчого та вищого гідридів, у яких є заповненими ті ж порожнини з різним вмістом Гідрогену.

Отже, метод жорстких куль, успішно використаний для опису водневої підгратки гідридів інтерметалічних сполук перехідних металів, також підходить для опису структур гідридів сполук магнію за умови використання для розрахунків ефективних розмірів атомів магнію. Причиною такої умови є дещо зменшені розміри атомів магнію в інтерметалічних сполуках. Для аналізу порожнин необхідно використовувати не розмір атомів у металевому магнії, а розраховані радіуси цих атомів, отримані за експериментально визначеними кристалографічними даними для вихідного інтерметаліду чи його гідриду. Правильність проведеного аналізу підтверджено експериментально уточненням структури дейтериду $Mg_3MnNi_2D_{1,8}$ за нейтроннографічними даними [9].

1. *Blomqvist H.* Magnesium ion stabilizing solid-state transition metal hydrides. Doctoral Dissertation, Institutionen for Fysikalisk kemi, Organisk kemi och Strukturkemi, Stockholms Universitet, 106 91 Stockholm, 2003.
2. *Didisheim J.-J., Zolliker P., Yvon K.* et al. Dimagnesium Iron(II) Hydride, Mg_2FeH_6 , Containing Octahedral FeH_6^{4-} Anions // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23. – P. 1953–1957.
3. *Denys R.V., Zavalij I.Yu., Paul-Boncour V.* et al. New Mg-Mn-Ni alloys as efficient hydrogen storage materials // *Intermetallics* 2010; Vol. 18. P. 1579–1585.
4. *Denys R.V., Zavalij I.Yu., Berezovets V.V.* et al. Phase equilibria in the Mg-Ti-Ni system at 500 °C and hydrogenation properties of selected alloys // *Intermetallics* 2013. Vol. 32. P. 167–175.
5. *Soubeyroux J.L., Fruchart D., Derdour S. Vuillet P., Roualt A.* Localisation of hydrogen (deuterium) in Hf_2FeD_x ($x = 0-5$) // *J. Less-Common Met.* 1987. V. 129. P. 187–195
6. *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 Compd.*, 2000 Vol. 309. P. 75–82.
7. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / пер. с англ. М.: Мир. 1977. Т. 1. С. 190.
8. www.webelements.com
9. *Denys R.V., Riabov A.R., Berezovets V.V.* et al. Crystal structure of the novel $Mg_3MnNi_2D_{3-x}$ interstitial deuteride // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 1563–1566.

ANALYSIS OF STRUCTURES OF HYDROGEN ABSORBING ALLOYS ON THE BASIS OF MAGNESIUM

A. Riabov, V. Berezovets, I. Zavaliiy

*Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 5, 79601 Lviv, Ukraine,
e-mail: zavaliiy@ipm.lviv.ua*

On the basis of crystal chemical analysis of Mg_3MnNi_2 ($M = Mn, Ti$) and $\eta-Zr_3TiFe_2O_{0.3}$ intermetallic compounds a model for $Mg_3MnNi_2H_x$ hydrides structure has been proposed. The rigid balls method suits for the description of magnesium compounds and their hydrides when the specified radii of magnesium atoms are considered. Therefore for the calculations we used not a size of metallic magnesium, but observed sizes of these atoms, obtained by XRD analysis of the structure of parent intermetallic compound. The precondition for the analysis is that the interstices occupied by hydrogen are not less than 0.4 Å, whereas a neighbouring hydrogen atoms are situated not closer than 2 Å. However, in contrast to *d*-elements for which the metals radii, well suit for such calculation for *s*-element magnesium this is not the case. In structure of intermetallic compound the observed radius of magnesium atoms was 1.5575 Å, which we used in our calculations. Metal matrix of $Mg_3MnNi_2D_{3-x}$ there are three interstices sufficiently large to accommodate D atoms - 16*d* and 8*b* Mg_6 octahedra, as well as 32e Mg_3Ni tetrahedra. Complete occupation of two types of octahedral provides 1.5 D/ Mg_3MnNi_2 hydrogenation capacity, which is lower than the observed volumetric capacity. The higher capacity can be expected in the case of occupancy of 32e Mg_3Ni tetrahedra instead of 8*b* octahedra, which cannot be occupied simultaneously because of too short distance between them (1.75 Å). Maximum capacity of hydride with completely occupied 16*d* and 32e positions is 3 D/f.u. The proposed models of $Mg_3MnNi_2H_x$ hydrides were experimentally confirmed by neutron diffraction method.

Key words: magnesium compounds, hydrides of intermetallic compounds, crystal structure.

АНАЛИЗ СТРУКТУР СОЕДИНЕНИЙ–ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

О. Рябов, В. Березовец, И. Завалий

*Физико-механический институт НАН Украины,
ул. Научная, 5, 79601 Львів, Украина,
e-mail: zavaliiy@ipm.lviv.ua*

Исходя из кристаллохимического анализа соединений Mg_3MnNi_2 ($M = Mn, Ti$) и $\eta-Zr_3TiFe_2O_{0.3}$ предложено модель структуры гидридов $Mg_3MnNi_2H_x$. Показано, что метод жестких шаров подходит для описания гидридов соединений магния при использовании радиуса его атомов, установленного по экспериментальным рентгеноструктурным данным. Предложенные модели гидридов $Mg_3MnNi_2H_x$ подтверждено определением структуры дейтерида $Mg_3MnNi_2D_{1.8}$ по нейтронографическим данным.

Ключевые слова: соединения магния, гидриды интерметаллических соединений, кристаллическая структура

Стаття надійшла до редколегії 15.05.2014

Прийнята до друку 19.05.2014