

УДК 541.44.412

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ RNi_3 ($R = Gd, Dy$) С ВОДОРОДОМ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2018 г. С. А. Лушников^{1,*}, Т. В. Филиппова¹, И. А. Бобриков²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

²Объединенный институт ядерных исследований,

141980 Дубна, Московская область, Россия

*E-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.01.2018 г.

Проведен синтез гидридных фаз интерметаллических соединений $GdNi_3$ и $DyNi_3$ при комнатной температуре и 273 К и давлении водорода 1–30 бар. Методом рентгеновской дифракции установлен фазовый состав полученных образцов и определены параметры решетки гидридных фаз. При комнатной температуре и давлении ~1 бар синтезируются кристаллические фазы. При температуре 273 К и давлении 30 бар образуются аморфизированные гидриды. Десорбция водорода из аморфизированных гидридов при $T = 573$ К приводит к формированию хорошо закристаллизованных образцов исходных интерметаллидов. Образование аморфизированных фаз связано с упорядочением атомов водорода в металлической матрице гидроксида при низкой температуре.

Ключевые слова: структура гидридов интерметаллических соединений, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.7868/S0207352818070065

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (интерметаллиды) RT_3 (R – редкоземельный металл, T – переходный металл) по составу являются промежуточными между соединениями RT_2 и RT_5 . Большинство интерметаллидов RT_3 кристаллизуется в ромбоэдрическом $PuNi_3$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, № 166) и гексагональном $CeNi_3$ (пр. гр. $P6_3/mmc$, № 194) структурных типах. Структура RT_3 состоит из нескольких фрагментов структур соединений RT_2 (тип $MgZn_2$) и RT_5 (тип $CaCu_5$), послойно наложенных друг на друга перпендикулярно кристаллографической оси z . Кристаллохимический анализ [1] показал, что в металлической матрице RT_3 со структурой $PuNi_3$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, № 166) имеются пустоты 13 типов (12 тетраэдрических и одна октаэдрическая), пригодные для заполнения атомами водорода, которые образуют подрешетку в матрице интерметаллида. Эти пустоты соответствуют кристаллографическим позициям 36i, 18h, 6c (тетраэдрические) и 9e (октаэдрические) (рис. 1).

При образовании гидридов интерметаллидов RT_3 по мере увеличения концентрации атомы водорода заполняют междуузлия в кристаллической решетке. Заполнение водородных подрешеток сопровождается различными структурными и объемными изменениями в металлической матрице

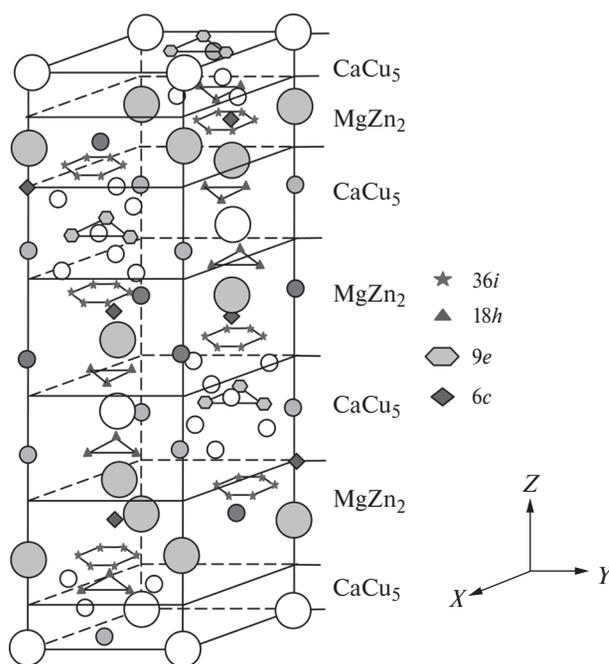


Рис. 1. Тетраэдрические (36i, 18h, 6c) и октаэдрические (9e) междуузлия для атомов водорода в решетке интерметаллических соединений RNi_3 ($R = Gd, Dy$) [1]. Атомы R обозначены большими шариками, атомы Ni – маленькими.

гидрида. Например, было установлено, что при гидридообразовании происходит анизотропное расширение решетки, в некоторых гидридах интерметаллидов RT_3 значительное, в других – слабо выраженное [2, 3]. При высокой концентрации водорода формируются гидридные фазы интерметаллидов RT_3 как с частично аморфизированной решеткой, так и хорошо закристаллизованные [4]. Образование частично аморфизированных гидридов, по-видимому, связано со значительными объемными эффектами, происходящими в кристаллической решетке гидрида при упорядочении водорода. Как было установлено ранее (например, в [5]) для гидридов d -металлов, упорядочению водорода в металлической матрице гидрида способствует пониженная температура. В настоящей работе методом рентгеновской дифракции исследованы кристаллические и частично аморфизированные образцы гидридных фаз интерметаллидов RNi_3 ($R = Gd, Dy$), синтезированные при комнатной температуре и 273 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов $GdNi_3$ и $DyNi_3$ готовили из шихты, в состав которой входили чистые металлы, электродуговой плавкой в инертной атмосфере. После плавки полученные образцы отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 240 ч при температуре 1173 К. Синтез гидридов проводили на установке типа Сиверта в рабочем диапазоне давления водорода до 100 бар. Первую группу образцов интерметаллидов $GdNi_3$ и $DyNi_3$ гидрировали при комнатной температуре методом “мягкого синтеза”, предложенного в [3]. По этой методике водород подавали в реактор порциями при давлении не более 0.5 бар, следующую порцию вводили после поглощения предыдущей. Окончательное насыщение водородом гидридов проходило при давлении 5 бар. Другую группу образцов синтезировали при $T = 273$ К. Водород подавали в охлажденный реактор с образцом сразу при давлении 30 бар и затем отогревали до комнатной температуры. Из нескольких образцов гидридных фаз

водород удалили путем термодесорбции. Для этого их вакуумировали при температуре около 573 К и затем охладили до комнатной температуры. Количество водорода в синтезированных гидридных фазах контролировали методом высокотемпературной экстракции водорода. Рентгенографическую съемку синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku M2500 в нормальных условиях – при комнатной температуре и на воздухе. При уточнении структурных данных и фазовом анализе использовали метод Ритвельда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный рентгенографический анализ образцов сплавов $GdNi_3$ и $DyNi_3$ показал, что они являются однофазными, и кристаллизуются в структурном типе $PuNi_3$ с периодами решетки, близкими к данным работы [6] (таблица). Дифрактограммы образцов интерметаллидов и синтезированных гидридных фаз приведены на рис. 2–5.

Первая порция образцов гидридных фаз на основе интерметаллидов $GdNi_3$ была синтезирована при давлении 5 бар и комнатной температуре методом “мягкого синтеза”. На дифрактограмме полученных образцов гидридов присутствуют две фазы – гидридная и фаза исходного интерметаллида $GdNi_3$ (рис. 3). Состав и параметры решетки гидридной фазы соответствуют данным [7]. Присутствие в образце фазы интерметаллида указывает на постепенное разложение гидридной фазы в нормальных условиях – на воздухе и комнатной температуре. Следующая порция образцов гидридных фаз была получена при 273 К и давлении водорода 30 бар. На дифрактограммах этих образцов присутствуют слабые, уширенные дифракционные пики, и это указывает на частичную аморфизацию полученных образцов. После хранения на воздухе и при комнатной температуре в течение нескольких дней дифрактограммы низкотемпературных образцов гидридных фаз не изменились. Это указывает на то, что образцы не перешли в кристаллическое состояние и обладают повышенной стабильностью. После десорбции водорода из частично

Параметры решеток образцов интерметаллидов RNi_3 ($R = Gd, Dy$) и их гидридных фаз

Соединение	Параметры решетки			Образец гидридной фазы
	a , нм	c , нм	V , 10^{-3} нм ³	
$GdNi_3$	0.4980(2)	2.449(2)	526	–
$GdNi_3H_2$	0.4986(3)	2.678(3)	576	Кристаллический
$GdNi_3H_2$	0.4966(2)	2.684(2)	573	Аморфизированный
$DyNi_3$	0.4938(3)	2.423(3)	512	–
$DyNi_3H_3$	0.5246(2)	2.645(2)	630	Кристаллический
$DyNi_3H_3$	0.5247(2)	2.679(3)	639	Аморфизированный

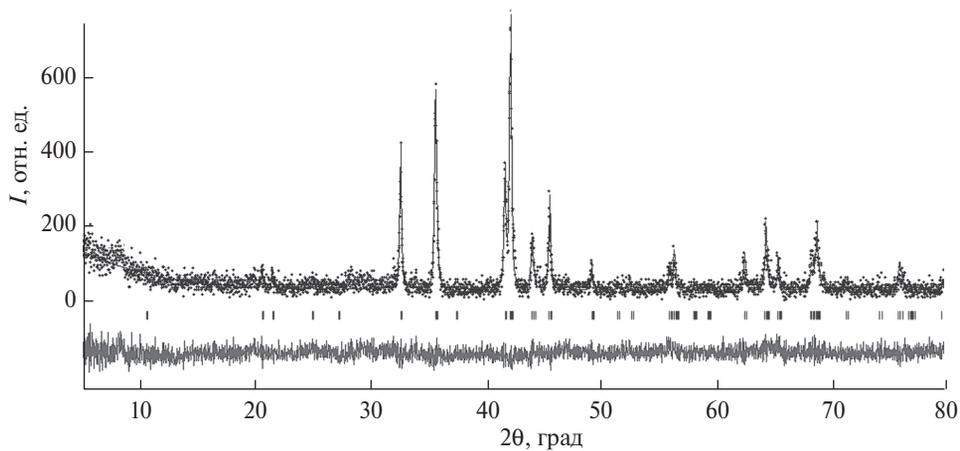


Рис. 2. Дифрактограмма образца интерметаллида $GdNi_3$, обработанная методом Ритвельда. Показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

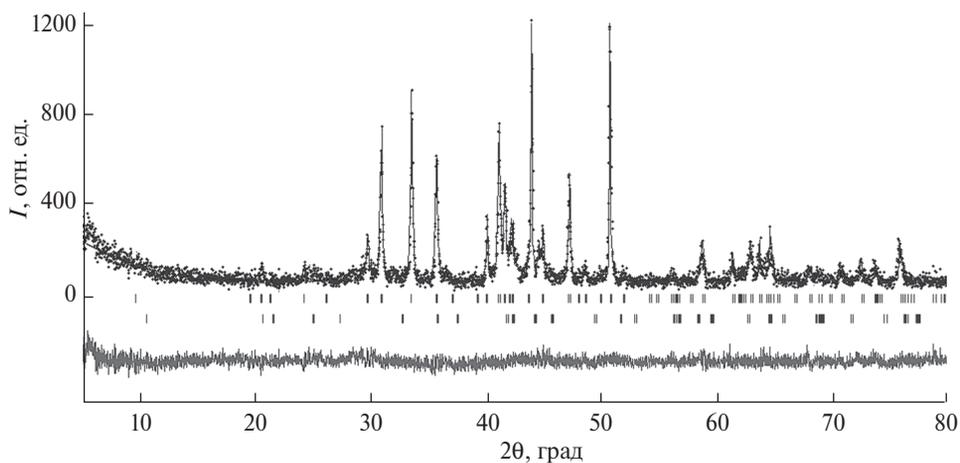


Рис. 3. Дифрактограмма образца гидрида интерметаллида $GdNi_3$, обработанная методом Ритвельда. Показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

аморфизированных образцов при температуре 573 К и последующем охлаждении до комнатной температуры была проведена их рентгенографическая съемка. На полученной дифрактограмме присутствуют хорошо различимые пики, соответствующие фазе исходного интерметаллида $GdNi_3$ в кристаллическом состоянии (рис. 2).

Образцы гидридных фаз на основе интерметаллида $DyNi_3$ были синтезированы аналогично, при комнатной температуре и 273 К. При комнатной температуре порция образцов гидридов был получена методом “мягкого синтеза” при давлении водорода 5 бар. На дифрактограмме образца гидрида присутствуют пики

гидридной фазы с параметрами решетки, близкими к литературным данным [7] (рис. 5). После выдерживания на воздухе и при комнатной температуре образец исследовали повторно. На дифрактограмме появились пики второй фазы, соответствующей исходному интерметаллиду $DyNi_3$ (рис. 4). Это указывает на постепенное разложение гидридной фазы и на ее нестабильность. Образцы гидридных фаз при 273 К были синтезированы при давлении водорода 30 бар. Пики на полученной дифрактограмме оказались уширенными и слабо выраженными, это указывает на частичную аморфизацию образцов. Удаление водорода из образцов путем термодесорбции при

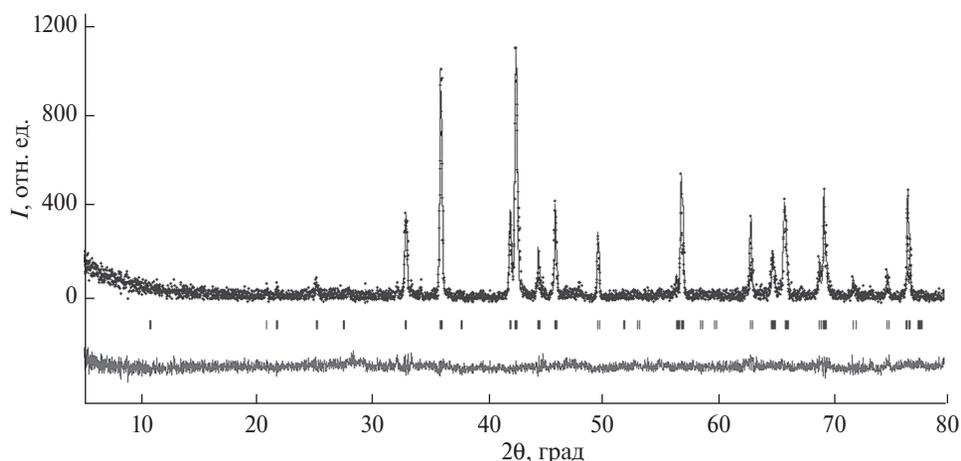


Рис. 4. Дифрактограмма образца интерметаллида $DyNi_3$, обработанная методом Ритвельда. Показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

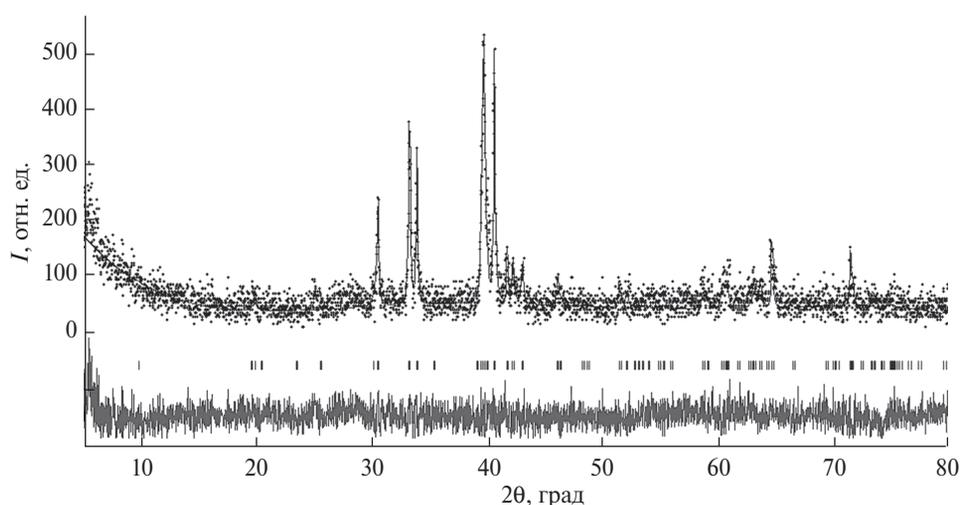


Рис. 5. Дифрактограмма образца гидроксида интерметаллида $DyNi_3$, обработанная методом Ритвельда. Показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

температуре 573 К приводит к их кристаллизации. На дифрактограмме образцов после термодесорбции присутствуют хорошо различимые пики исходного интерметаллида $DyNi_3$ (рис. 4). После взаимодействия частично аморфизированных образцов с водородом при давлении 50 бар и комнатной температуре также образуются закристаллизованные образцы. По рентгенографическим данным образцы содержат две фазы – интерметаллид и гидрид.

Формирование образцов с разной микроструктурой после гидридообразования при 273 К и комнатной температуре указывает на различное поведение водорода при взаимодействии с металлической матрицей гидроксида. Образование частично

аморфизированных образцов гидридных фаз связано с сильными объемными эффектами, происходящими в кристаллической решетке гидридов. При гидридообразовании водород заполняет разные пустоты в структурных фрагментах металлической матрицы. С ростом концентрации атомы водорода переходят в упорядоченное состояние. При низкой температуре упорядочение водорода происходит быстрее, и уже при невысокой концентрации. Упорядочение твердого раствора водорода при низкой температуре также сопровождается перераспределением атомов водорода по пустотам. Оно приводит к тому, что в металлической матрице гидроксида часть пустот оказывается заполненной водородом в упорядоченном состоянии, а другая

часть пустот практически не заполнена водородом. Неравномерное заполнение пустот атомами водорода приводит к значительным объемным эффектам в матрице гидрида и образованию мелкокристаллических образцов.

При комнатной температуре упорядочение водородной подрешетки происходит при более высокой концентрации водорода в матрице гидрида. В матрице гидрида в части позиций водород неупорядочен и находится в виде твердого раствора. Перераспределение атомов водорода по позициям практически не происходит, так как их упорядочению препятствует более высокая температура. Присутствие в матрице гидрида большого количества позиций, статистически заселенных атомами водорода, приводит к более слабым объемным эффектам при гидридообразовании. В этом случае образцы лучше закристаллизованы.

Последовательность заполнения пустот атомами водорода в матрице гидрида при 273 К и комнатной температуре также разная. Это происходит из-за различного взаимодействия упорядоченных и неупорядоченных атомов водорода. При пониженной температуре в матрице гидрида пустоты заполняются почти до полного упорядочения в них атомов водорода. При повышенной температуре из-за увеличения доли неупорядоченного водорода происходит последующее заполнение атомами водорода вакантных пустот в матрице гидрида. Это также приводит к разным изменениям объема кристаллической решетки гидрида и образованию образцов с различной микроструктурой.

Различному поведению водорода в гидриде при комнатной температуре и 273 К также способствует сложная блочная структура его металлической матрицы с большим числом пустот. Для детального изучения закономерностей, определяющих структурные и объемные изменения в гидридах при разной

температуре, необходимо провести нейтронографическое исследование этих образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез гидридных фаз интерметаллических соединений $GdNi_3$ и $DyNi_3$ при комнатной температуре и 273 К. Методом рентгеновской дифракции установлено, что при комнатной температуре формируются кристаллические образцы гидридных фаз, а при 273 К — частично аморфизированные. Десорбция водорода при 573 К из частично аморфизированных образцов приводит к рекристаллизации образцов исходных интерметаллидов. Образование кристаллических и аморфизированных образцов гидридных фаз интерметаллидов $GdNi_3$ и $DyNi_3$ при комнатной температуре и 273 К происходит в результате перераспределения атомов водорода в пустотах матрицы интерметаллида и различного взаимодействия упорядоченных и неупорядоченных атомов водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурнашева В.В., Яртысь В.А., Соловьев С.П., Фадеева Н.В., Семенов К.Н. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 4. С. 680.
2. Van Essen R.H., Bushow K.H.J. // J. Less-Common Met. 1980. V. 70. P. 189.
3. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П., Семенов К.Н. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 12. С. 3039.
4. Лушников С.А., Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 457.
5. Somenkov V.A. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 733.
6. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. с.
7. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2439.

Interaction Between RNi_3 ($R = Gd, Dy$) Intermetallic Compounds and Hydrogen at Low Temperature

S. A. Lushnikov, T. V. Filippova, I. A. Bobrikov

Synthesis of the hydrides of $GdNi_3$ and $DyNi_3$ intermetallic compounds has been performed at room temperature and 273 K under hydrogen pressure 1–30 bars. The phase composition of the obtained samples has been established by the X-ray diffraction method and the cell parameters of the hydride phase lattice have been determined. Crystal phases are synthesized at room temperature under hydrogen pressure ~ 1 bar. At 273 K and under pressure of 30 bar, amorphous samples are formed. Desorption of hydrogen from amorphous hydrides at 573 K leads to formation of well-crystallized samples of the initial intermetallides. Amorphous samples are formed due to the ordering of hydrogen atoms in the hydride metal matrix at low temperature.

Keywords: structure of hydrides of intermetallic compounds, X-ray diffraction.