НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2001, том 37, № 4, с. 457–460

УДК 541.44.412

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА RT_3 (R – РЗМ, T – Ni, Co) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2001 г. С. А. Лушников, С. Н. Клямкин, В. Н. Вербецкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 3.03.2000 г.

Исследовано взаимодействие в системах $CeCo_3$–H_2 и $GdNi_3$–H_2 при давлениях водорода до 0.2 ГПа. На основании анализа изотерм абсорбция-десорбция водорода определен состав гидридных фаз высокого давления: $CeCo_3H_{6.8}$ (–70°C) и $GdNi_3H_{5.1}$ (–50°C). По данным рентгенофазового анализа дополнительное внедрение водорода при высоком давлении в гидридную фазу на основе $CeCo_3$ сопровождается незначительным изменением объема решетки. Гидридная фаза на основе $GdNi_3$ в этих условиях аморфизируется.

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (**ИМС**) RT_3 (R – РЗМ, T – Ni,Co) представляют несомненный интерес для теоретических и экспериментальных исследований в качестве матрицы для образования богатых водородом гидридных фаз. Эти интерметаллиды кристаллизуются в структурном типе $PuNi_3$ или $CeNi_3$, который может быть описан чередующимися фрагментами структур $CaCu_5$ и $MgZn_2$. По данным кристаллохимического анализа, предельное содержание водорода в гидридах этого структурного типа – 6, т.е. RT_3H_6 [1]. Более точные расчеты, основанные на данных нейтронной дифракции, предлагают максимальное количество около 5.6 атомов водорода на формульную единицу интерметаллида [2]. Предполагается, что внедрение атомов водорода в RT_3, вызывающее сильное анизотропное расширение металлической матрицы, приводит к дополнительному образованию свободных тетраэдрических и октаэдрических пустот. По-видимому, их заполнение водородом возможно в случае применения высоких давлений. В работе [3] исследовались интерметаллиды RNi_3 при давлении водорода $p_{H_2} \leq 0.2$ ГПа. Показано, что для системы $ErNi_3$–H_2 получен максимальный состав 5.2 H : ИМС при комнатной температуре, возрастающий до 5.6 H : ИМС при снижении температуры до 223 K, а для интерметаллидов $CeNi_3$ и $CeNi_{2.2}Mn_{0.8}$ он находится в пределах 5.1–5.3 H : ИМС при комнатной температуре и $p_{H_2} \leq 0.2$ ГПа.

В данной работе исследовано взаимодействие водорода при $p_{H_2} \leq 0.2$ ГПа с интерметаллидами $CeCo_3$ и $GdNi_3$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные сплавы готовили из чистых металлов электродуговой плавкой в инертной атмосфере. Исследуемые образцы отжигали при температуре 950°C в вакууме в течение 240 ч. Взаимодействие интерметаллидов с водородом изучали на установке, описанной в [4], при $p_{H_2} \leq 0.2$ ГПа в интервале температур от –195°C до 300°C.

Для расчета количества водорода, абсорбируемого интерметаллидами, использовалось модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса для водорода при высоком давлении [5].

Для дополнительного контроля содержания водорода синтезированные гидриды анализировали методом высокотемпературной вакуумной экстракции водорода. С этой целью навеску образца гидрида массой 0.2–0.4 г помещали в замкнутый объем и после вакуумирования при комнатной температуре нагревали до 1000°C. Выделение водорода из гидрида фиксировалось манометром, а его количество определяли волюметрическим методом.

Данные рентгенографического анализа интерметаллидов и гидридов получены на установке ДРОН-2 (CoK_α-, CuK_α-излучение, Ni-фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, полученные $CeCo_3$ и $GdNi_3$ представляли собой однофазные образцы, кристаллизующиеся в структурном типе $PuNi_3$. Значения периодов решетки этих соединений, приведенные в таблице, соответствуют данным [6]. Также практически полное соответствие литературным данным получено при гидрировании этих соединений при p_{H_2} = 0.3 МПа

Рентгенографические данные для интерметаллидов $CeCo_3$, $GdNi_3$ и их гидридов, синтезированных при вы давлениях (стр. тип $PuNi_3$)

Состав	a, Å	$\Delta a/a$, %	c, Å	$\Delta c/c$, %	V, Å^3	$\Delta V/V$, %
$GdNi_3$	4.99 ± 0.02	–	24.46 ± 0.02	–	527	–
$GdNi_3H_4$ [6]	5.32 ± 0.01	6.1	27.02 ± 0.01	10.0	663	23.8
$GdNi_3H_5$*	–	–	–	–	–	–
$CeCo_3$	4.95 ± 0.02	–	24.80 ± 0.02	–	529	–
$CeCo_3H_4$ [6]	4.96 ± 0.01	0.2	32.69 ± 0.01	31.8	697	32.1
$CeCo_3H_{6.1}$	5.03 ± 0.03	1.6	32.98 ± 0.02	33.0	723	36.8

* Рентгеноаморфные продукты указанного состава.

[6, 7]. Для предотвращения образования рентгеноаморфных продуктов при синтезе гидридов водород подавался небольшими порциями (0.01 МПа), последовательно до состояния насыщения гидрида. Полученные данные приведены ниже в сопоставлении с результатами [7] (p_{H_2} = 0.3 МПа, t = 20°C):

ИМС	$CeCo_3$	$GdNi_3$
H : ИМС	4.4	2.6
H : ИМС [7]	4.5	2.7

Изотермы абсорбции-десорбции водорода $CeCo_3$ и $GdNi_3$ при t = 20, –50 и –70°C и $p_{H_2} \le 0.2$ ГПа представлены на рис. 1, 2.

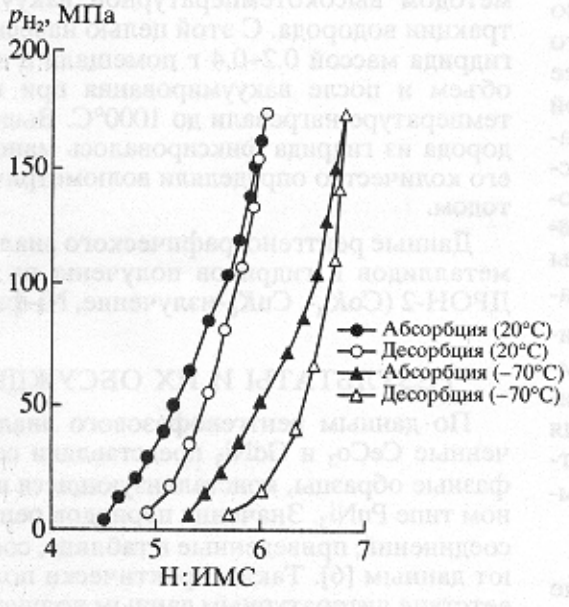

Рис. 1. Изотермы абсорбции–десорбции водорода в системе $CeCo_3$–H_2.

Для системы $CeCo_3$–H_2 первый цикл абс ции–десорбции водорода был проведен при натной температуре. При p_{H_2} = 0.173 ГПа об ется гидрид состава $CeCo_3H_{6.1}$, который выде абсорбированный при высоком давлении вод до состава $CeCo_3H_{4.9}$.

При низкой температуре происходит допо тельная абсорбция водорода с образованием рида $CeCo_3H_{6.8}$. Однако при этом происход только дополнительное поглощение водоро и увеличение стабильности гидридной фазы кого давления. Заметное количество вод она начинает выделять только при $p_{H_2} < 0.05$ Как и в случае $CeNi_3$ и $ErNi_3$ [3], после выде при высоком давлении и низкой температу системе $CeCo_3$–H_2 нарушается полная обрати абсорбции–десорбции водорода: при сниж давления до атмосферного содержание водо в гидриде отличается от исходного и соответ ет составу $CeCo_3H_{5.7}$.

В случае $GdNi_3$ абсорбция водорода при натной температуре и при p_{H_2} = 0.17 ГПа при к образованию гидрида с соотношением H : равным 5.0. Как видно из рис 2б, снижение т ратуры до –50°C практически не изменяет изотерм в системе $GdNi_3$–H_2.

Для фиксации количества водорода в ги ных фазах, синтезированных в условиях вы го давления, образцы подвергали охлажден температуры –196°C в жидком азоте. Затем зец извлекали из ампулы и после непродо тельной выдержки на воздухе проводили (таблица).

Рентгенографическое исследование гид высокого давления показало, что фаза с м мальным содержанием водорода на основе C $CeCo_3H_{6.1}$ – сохраняет структуру исходного о нения, при этом увеличивается м элеме ной ячейки на 36.8% (таблица). видно из

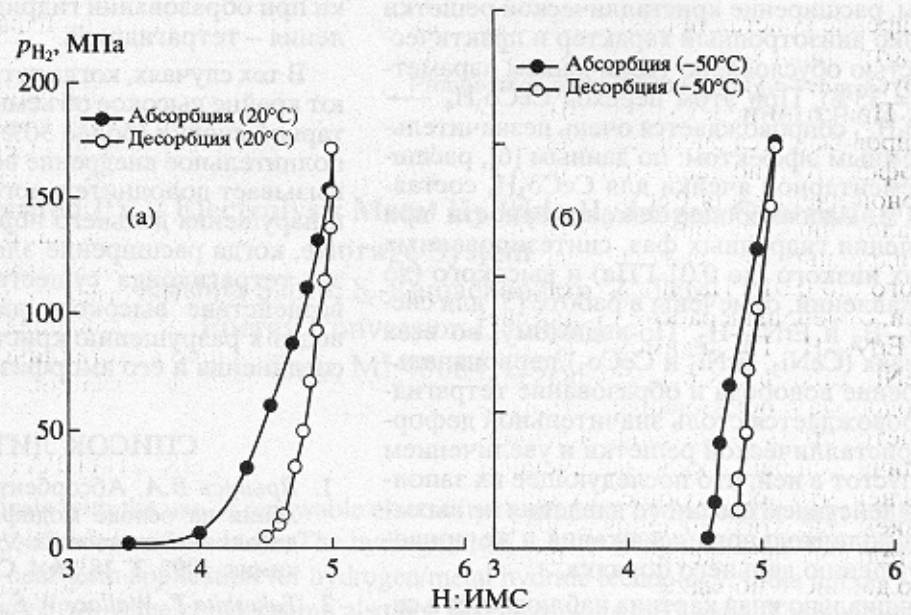

Рис. 2. Изотермы абсорбции–десорбции водорода в системе $GdNi_3$–H_2.

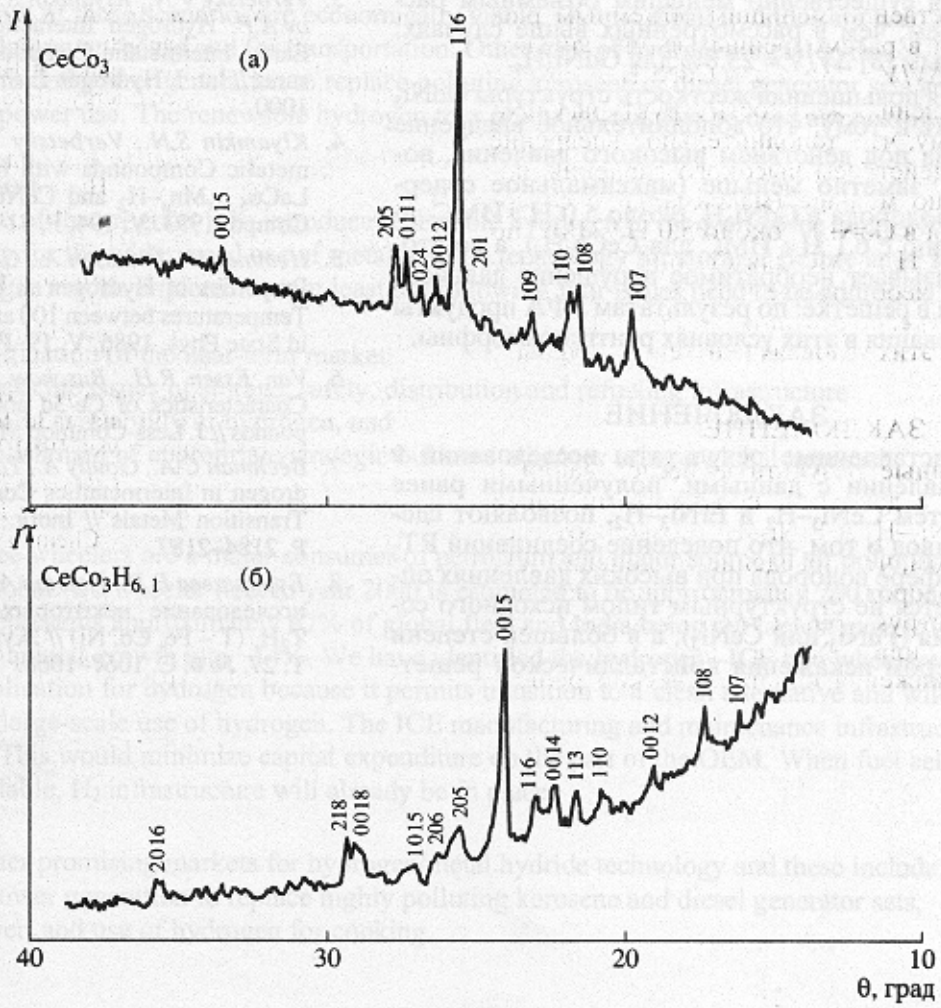

Рис. 3. Дифрактограммы $CeCo_3$ (а) и $CeCo_3H_{6.1}$ (б).

и таблицы, расширение кристаллической решетки имеет резко анизотропный характер и практически полностью обусловлено увеличением параметра c (c/c = 33%). При этом переход $CeCo_3H_4$ ⟶ ⟶ $CeCo_3H_{6.1}$ сопровождается очень незначительным объемным эффектом: по данным [6], расширение элементарной ячейки для $CeCo_3H_4$ составляет 32.1%. Аналогичные закономерности при сопоставлении гидридных фаз, синтезированных в условиях низкого (до 0.01 ГПа) и высокого (до 0.2 ГПа) давлений, отмечены в работе [3] для систем $CeNi_3$–H_2 и $ErNi_3$–H_2. По-видимому, во всех трех случаях ($CeNi_3$, $ErNi_3$ и $CeCo_3$) первоначальное внедрение водорода и образование тетрагидрида сопровождается столь значительной деформацией кристаллической решетки и увеличением размера пустот в ней, что последующее их заполнение под действием высокого давления не вызывает ее дополнительного искажения и не приводит к нарушению дальнего порядка.

Принципиально иная картина наблюдается в системе $GdNi_3$–H_2. Гидридная фаза низкого давления, близкая по составу к тетрагидриду, характеризуется существенно меньшим объемным расширением, чем в рассмотренных выше случаях: по данным [8] $\Delta V/V$ = 23.8% для $GdNi_3H_4$.

Такая повышенная жесткость структуры $GdNi_3$ приводит к тому, что дополнительное внедрение водорода под действием высокого давления, во-первых, заметно меньше (максимальное содержание водорода в $GdNi_3H_x$ около 5.0 H : ИМС по сравнению с 6.1 H : ИМС для $CeCo_3H_x$), а во-вторых, вызывает необратимое нарушение дальнего порядка в решетке: по результатам РФА продукты гидрирования в этих условиях рентгеноаморфны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты исследований в сопоставлении с данными, полученными ранее для систем $CeNi_3$–H_2 и $ErNi_3$–H_2, позволяют сделать вывод о том, что поведение соединений RT_3 в атмосфере водорода при высоких давлениях определяется не структурным типом исходного соединения ($PuNi_3$ или $CeNi_3$), а в большей степени характером искажения кристаллической решетки при образовании гидридной фазы низкого давления – тетрагидрида.

В тех случаях, когда тетрагидридные фазы ют крайне высокое объемное расширение элем тарной ячейки (более 30% для $CeNi_3$ и $CeCo_3$), полнительное внедрение водорода практическ вызывает дополнительного искажения структ и нарушения дальнего порядка. В противном чае, когда расширение элементарной ячейки зы тетрагидрида существенно меньше (Gd воздействие высокого давления водорода водит к разрушению кристаллической структ соединения и его аморфизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ярыть В.А.* Абсорбенты водорода низкого ления на основе модифицированных оксид добавками сплавов Zr–V и Zr–V–Fe // Коорд химия. 1992. Т. 18. № 4. С. 401–408.
2. *Takeshita T., Wallace W.E., Craig R.S.* Solibility o drogen in RCo_3 Compounds // Inorg. Chem. V. 13. P. 2283–2284.
3. *Verbetsky V.N., Klyamkin S.N., Kovriga A.Yu., Be ov A.P.* Hydrogen Interaction with RNi_3 (R – Earth) Intermetalic Compounds at High Gaseous sures // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 11/12. P. 1000.
4. *Klyamkin S.N., Verbetsky V.N.* Interaction of metalic Compounds with Hydrogen up to 250 $LaCo_{5-x}Mn_x$–H_2 and $CeNi_5$–H_2 Systems // J. Compd. 1993. V. 194. P. 41–45.
5. *Hemmes H., Driessen A., Griessen R.* Thermody Properties of Hydrogen at Pressure up to 1 MB Temperatures between 100 and 1000 K // J. Phys. id State Phys. 1986. V. 19. P. 3571–3585.
6. *Van Essen R.H., Buschow K.H.J.* Hydrogen So Characteristics of Ce-3d and Y-3d Intermetallic pounds // J. Less-Common Met. 1980. V. 70. P. 189
7. *Bechman C.A., Goudy A., Takeshita T.* Solibility drogen in Intermetallics Containing Rare Earth Transition Metals // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 2184–2187.
8. *Бурнашева В.В., Иванов А.В.* Рентгенографич исследование некоторых гидридных фаз T_2H_x (T – Fe, Co, Ni) // Журн. неорган. химии. Т. 27. № 4. С. 1067–1068.