

На правах рукописи

Лушников Степан Александрович

**Синтез и свойства гидридов
интерметаллических соединений RT_3 (R-La, Ce, Gd, Er, T-Mn, Fe, Co, Ni)
и AB_2 (NbV(Fe, Co, Ni))**

Специальность 02.00.01-неорганическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2007

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: д.х.н., с.н.с., Вербецкий Виктор Николаевич

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., с.н.с., Антонов Владимир Евгеньевич
к.х.н., Путилин Сергей Николаевич

Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится 18 мая 2007 г. в 15 часов на заседании Специализированного Совета 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 18 апреля 2007 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук, доцент



Еремина Е. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС) представляют большой интерес, как для научных исследований, так и для практического применения.

Основные направления прикладного использования гидридов связаны с созданием аккумуляторов водорода высокой чистоты, источников водорода для топливных элементов, магнитных материалов, термосорбционных компрессоров водорода. Металлогидридные материалы в источниках электрического тока нашли широкое применение в современной жизни: портативные компьютеры, сотовые телефоны, бытовые приборы. Использование аккумуляторов водорода на основе интерметаллических соединений для автомобилей актуально в настоящее время в связи с проблемой загрязнения окружающей среды и расходом не возобновляемых источников нефти.

Исследование взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями представляет также интерес с научной точки зрения. Гидриды являются соединениями внедрения, в которых атомы водорода занимают пустоты в металлической решетке. При образовании гидридов водород внедряется в эти пустоты и при этом происходит расширение кристаллической решетки. Информация об изменении объема при гидридообразовании может дать представление о природе химической связи металл-водород и прояснить проблемы влияния гистерезиса на процесс абсорбция-десорбция в системе ИМС-водород. Использование различных компонентов в составе ИМС позволяет исследовать влияние отдельных элементов на свойства гидридов и характер химической связи в них.

К настоящему времени в литературе достаточно хорошо изучено взаимодействие ИМС различного состава и структурного типа с водородом. При этом синтез гидридов проводился с давлением водорода до 100 атм и гораздо реже с использованием высоких газовых давлений. Синтез гидридов при высоком давлении водорода является одним из способов получения гидридных фаз с высоким содержанием водорода и обладающими новыми физико-химическими свойствами. Исследование реакции гидридообразования при высоком газовом давлении позволят получить новые данные о влиянии водорода на кристаллическую структуру ИМС. Это направление в неорганической химии гидридов интерметаллических соединений представляется в настоящее время наиболее перспективным как в теоретическом, так и в практическом отношении.

В настоящей работе в качестве объекта для исследования были выбраны ИМС RT_3 ($R=La, Ce, Gd, Er, T=Al, Mn, Fe, Co, Ni$) кристаллизующиеся в структурном типе $CeNi_3$ или $PuNi_3$, и фазы Лавеса со структурой $MgZn_2$ ($NbVNi, NbVCo$ и $NbVFe$).

Цель работы:

1. Синтез новых гидридов ИМС RT_3 и AB_2 с высоким содержанием водорода.
2. Определение влияния химического состава интерметаллических соединений и термобарических параметров синтеза на сорбционную емкость и структуру образующихся гидридов.

Научная новизна работы

1. Впервые синтезированы при давлении водорода до 2000 атм новые гидридные фазы на основе ИМС $CeNi_2Co$, $Ce_{0.8}La_{0.2}Ni_3$, $CeNi_{1.7}Mn_{1.3}$, $CeNi_{2.5}Fe_{0.5}$, $CeCo_3$, $CeCo_2Ni$, $GdFe_3$, кристаллизующихся в структурном типе $CeNi_3$ или $PuNi_3$, и на основе ИМС $NbVNi$, $NbVCo$ и $NbVFe$, кристаллизующихся в структурном типе $MgZn_2$.

2. Выявлены основные закономерности в изменении значений объемных эффектов при образовании гидридов ИМС $CeNi_2Co$, $Ce_{0.8}La_{0.2}Ni_3$, $CeNi_{1.7}Mn_{1.3}$, $CeNi_{2.5}Fe_{0.5}$, $CeCo_3$, $CeCo_2Ni$, $GdFe_3$ определяемые характером химической связи между водородом и металлами, образующими интерметаллид.

3. Методами рентгеновской и нейтронной дифрактометрии изучены особенности структурных превращений в системах RT_3-H_2 и AB_2-H_2 и установлена структура гидридных фаз, синтезированных при высоком давлении $CeNi_3D_{5.2}$, $CeNi_2CoD_{5.2}$, $CeCo_3D_{6.0}$, $ErNi_3D_{5.0}$ и $NbVCoD_{2.5}$. Показано, что в изученных гидридах ИМС RT_3 с низкой концентрацией водорода находится в пустотах структурного блока RT_2 , на границе между блоками RT_2 и RT_5 , в гидридах с высокой концентрацией дополнительно заполнены пустоты в структурном блоке RT_5 .

Практическая значимость

1. В системах RT_3-H_2 использование высокого давления позволяет синтезировать новые гидридные фазы с содержанием водорода в 1.5-2 раза превышающие состав гидридов при давлении до 100 атм.

2. Показана перспективность использования высокого газового давления для синтеза новых гидридов ИМС, не образующихся при относительно низких давлениях водорода.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на международных конференциях: VI, VII International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides (Ukraine 1999, 2001, 2005), Hypothesis V (Italy 2003), International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (Australia 2000, Poland 2004, USA 2006), ИСФТТ 2006 (Москва), V Совещание на ИБР-2, 2006 (Дубна), XIX Совещание РНИКС, 2006 (Обнинск).

Данная работа являлась частью систематических исследований, проводимых на кафедре химической технологии и новых материалов по теме «Водородные соединения металлов» и выполнена при помощи финансовой поддержки грантов РФФИ №№ 99-03-32508, 00-15-97457, 01-03-02001, 03-03-33023, 03-02-17387, 06-02-17062 и 06-03-33114.

Публикации

По результатам исследования опубликовано 12 статей в научных журналах и сборниках, 9 тезисов докладов на научных международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, приложений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включает в себя 78 рисунков и 52 таблицы. Список литературы содержит 79 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении приводится обоснование актуальности темы работы, постановка задачи научного исследования и методы ее решения.

2. Литературный обзор

В литературном обзоре проведен анализ работ, в которых приведены результаты исследований взаимодействия в системах AB_2-H_2 , RT_5-H_2 , RT_3-H_2 и некоторых других при высоком давлении. Подробно рассмотрена структура гидридных фаз и изменение магнитных свойств у гидридов. В завершении приведены выводы, обосновывающие направление и методы решения поставленной задачи.

3. Экспериментальная часть

3.1. Методика эксперимента

Для приготовления сплавов исходных интерметаллических соединений были использованы исходные элементы с высокой степенью чистоты: R-элемент до 99.9%, T-элемент до 99.99%. Сплавы были приготовлены плавлением шихты исходных компонентов в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в инертной атмосфере. Редкоземельные элементы брали с избытком в 0.8-1.0% для компенсации потерь на угар. Для гомогенизации полученных образцов сплавов был проведен отжиг в вакуированных кварцевых ампулах при температурах 700⁰С или 950⁰С в зависимости от типа ИМС в течение 240 часов.

Синтез гидридных фаз и исследование равновесия в системе ИМС-водород проводили на установках с рабочим интервалом давлений до 100 и до 2000 атм. При этом использовался чистый водород и дейтерий из гидридного аккумулятора на основе LaNi₅ (чистота 99.9999%). Синтез гидридов низкого давления ИМС RT₃ проводился при подаче водорода порциями под невысоким (0.5-1.0 атм) давлением для предотвращения образования рентгеноаморфных продуктов.

Рентгенографическое исследование исходных сплавов и синтезированных гидридных фаз проводили на дифрактометрах «Дрон-2», «Thermo ARL», «Rigaku» с использованием излучения Cu_{Kα}. Полученные структурные данные уточняли методом Ритвельда.

Исследование структуры синтезированных гидридов проводили совместно с сотрудниками РИЦ «Курчатовский Институт» и Объединенного Института Ядерных Исследований (г. Дубна). Данные по нейтронной дифракции были получены на дифрактометрах «ДИСК» (РИЦ «Курчатовский Институт») и на Фурье-дифрактометре высокого разрешения, установленного на реакторе ИБР-2 (г. Дубна). Для расчета спектров использовали программы «Fullprof» и «Мрия». Перед нейтронографической и рентгенографической съемкой образцы пассивировали – охлаждали до температуры 77К и выдерживали на воздухе около часа при этой температуре. При рентгенографическом исследовании гидридных фаз учитывались такие особенности гидридов, как значительная текстура порошков и нестабильность образцов на воздухе при комнатной температуре. Для нейтронографии в гидридах использовали вместо водорода дейтерий для снижения некогерентного рассеяния нейтронов.

Магнитные измерения ИМС GdFe₃ и гидридов GdFe₃H_{4,0} и GdFe₃H_{5,0} проводили на физическом факультете МГУ и были выполнены с помощью маятникового магнитометра.

Основные результаты и их обсуждение

1.1. Изучение равновесия в системах RT₃-H₂

Взаимодействие водорода с ИМС на основе CeNi₃ с частичным замещением Ce и Ni было проведено для Ce_{0,8}La_{0,2}Ni₃, CeNi_{2,9}Al_{0,1}, CeNi_{1,7}Mn_{1,3}, CeNi_{2,5}Fe_{0,5} и CeNi₂Co. При давлении до 5 атм в данной группе ИМС наименьшее количество водорода абсорбирует интерметаллид, содержащий Al, а наибольшее интерметаллид с Mn (табл. 1).

При взаимодействии с водородом при высоком давлении (до 2000 атм) происходит образование гидридных фаз с большим содержанием водорода (табл. 1). При этом в гидридах ИМС Ce_{0,8}La_{0,2}Ni₃, CeNi₂Co и CeNi_{2,5}Fe_{0,5} количество водорода увеличивается до 5.5-6.0 H/ИМС. В гидриде ИМС CeNi_{2,9}Al_{0,1}, синтезированном при высоком давлении, количество водорода составляет 5.0 H/ИМС, а состав гидридной фазы CeNi_{1,7}Mn_{1,3}H_{5,0} полученной при высоком давлении незначительно превышает состав соответствующего гидрида низкого давления.

В зависимости от химического состава ИМС реакция гидридообразования при высоком давлении носит различный характер. В системе CeNi₂Co-H₂ на изотерме абсорбции (рис. 1) присутствует участок с наклонным плато в области давления 1000 атм. В системах с ИМС Ce_{0,8}La_{0,2}Ni₃, CeNi_{2,9}Al_{0,1}, CeNi_{1,7}Mn_{1,3} и CeNi_{2,5}Fe_{0,5} абсорбция

водорода проходила равномерно во всем интервале давлений и температур и построенные изотермы не имеют плато. Понижение температуры в исследованных системах до -50°C приводит к дополнительной абсорбции водорода на 0.5-1.0 Н/ИМС. Реакция гидридообразования протекает во всех системах с характерной особенностью - наличием значительной необратимости абсорбции водорода после первого цикла: полученный состав гидридных фаз после снижения давления в системе ниже 10 атм превышает состав гидридов низкого давления для $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_3$, CeNi_2Co и $\text{CeNi}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}$ почти на 2.0 Н/ИМС, для $\text{CeNi}_{2.9}\text{Al}_{0.1}$ и $\text{CeNi}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{H}_{4.6}$ в среднем на 0.6 Н/ИМС.

При давлении до 5 атм взаимодействие ИМС со структурным типом PuNi_3 с водородом было проведено для CeCo_3 , CeCo_2Ni , GdFe_3 , GdNi_3 и ErNi_3 .

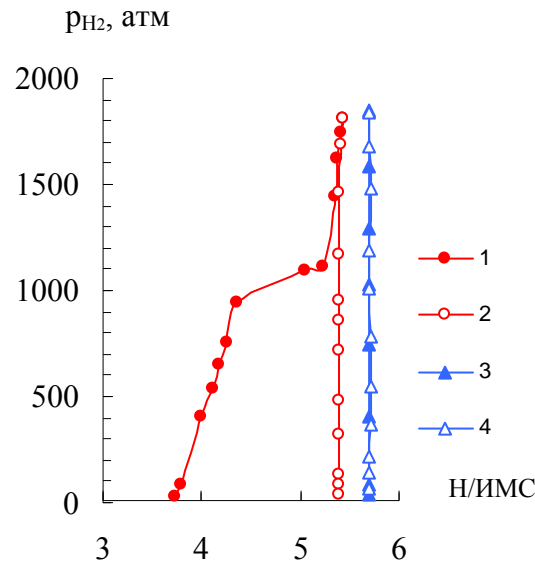


Рис. 1. Изотермы абсорбции (1, 3) и десорбции (2, 4) водорода в системе $\text{CeNi}_2\text{Co}-\text{H}_2$ при температуре 20°C (1, 2) и -50°C (3, 4).

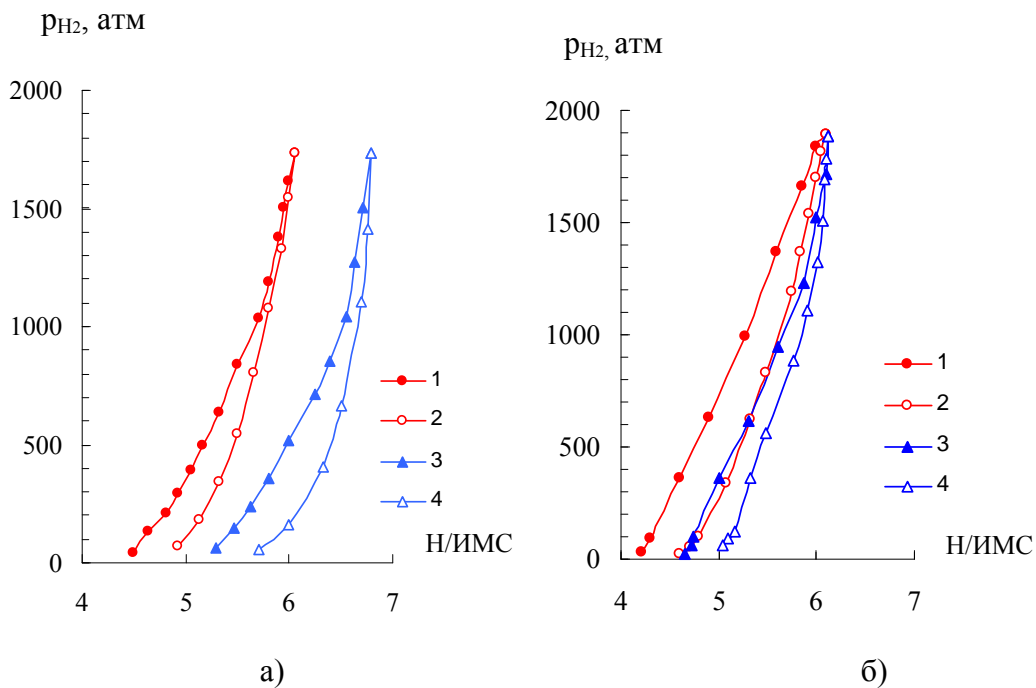


Рис. 2. Изотермы абсорбции (1, 3) и десорбции (2, 4) водорода в системе CeCo_3-H_2 при температуре 20°C (1, 2) и -70°C (3, 4) (а) и в системе GdFe_3-H_2 при температуре 20°C (1, 2) и -50°C (3, 4) (б).

При увеличении давления в системе до 2000 атм происходит дальнейшая равномерная абсорбция водорода (рис. 2). В области высоких давлений в системах $GdFe_3-H_2$ и $GdNi_3-H_2$ характер изотерм указывает на то, что при снижении температуры до $-50^{\circ}C$ гидридная фаза практически не поглощает дополнительно водород, в то время как в системах $CeCo_3-H_2$ и $CeCo_2Ni-H_2$ при низкой температуре состав гидридов возрастает примерно на 0.6 Н/ИМС.

Сравнение количества водорода у гидридов образованных при низком и высоком давлении (табл. 2) показывает, что при высоком давлении гидридные фазы ИМС $CeCo_2Ni$, $GdFe_3$, $GdNi_3$ и $ErNi_3$ дополнительно абсорбируют 1.0 Н/ИМС, гидрид ИМС $CeCo_3$ 2.0 Н/ИМС. В данных системах наблюдалась необратимость выделения водорода: при снижении давления в системе ниже 10 атм. состав образованных гидридов превышал состав гидридов низкого давления на 0.5 Н/ИМС для $CeCo_3$, $GdFe_3$ и $GdNi_3$ и на 0.9 Н/ИМС для $CeCo_2Ni$.

1.2. Изучение равновесия в системах AB_2-H_2

Характерной особенностью ИМС AB_2 со структурой фаз Лавеса $MgZn_2$ $NbVNi$, $NbVCo$ и $NbVFe$, изученных в настоящей работе является то, что при низком давлении водорода (до 100 атм) и комнатной температуре реакция гидридообразования не протекает. При использовании высокого давления (до 2000 атм) при комнатной температуре удалось провести синтез гидридных фаз с составом $NbVNiH_{3.8}$, $NbVCoH_{2.8}$ и $NbVFeH_{3.0}$ (рис. 3). В системе $NbVNi-H_2$ поглощение водорода начинается после повышения давления до 200 атм. Взаимодействие с водородом $NbVCo-H_2$ и $NbVFe$ протекает в течение нескольких часов после увеличения давления до 600 атм в системе $NbVCo-H_2$ и до 1200 атм в $NbVFe-H_2$.

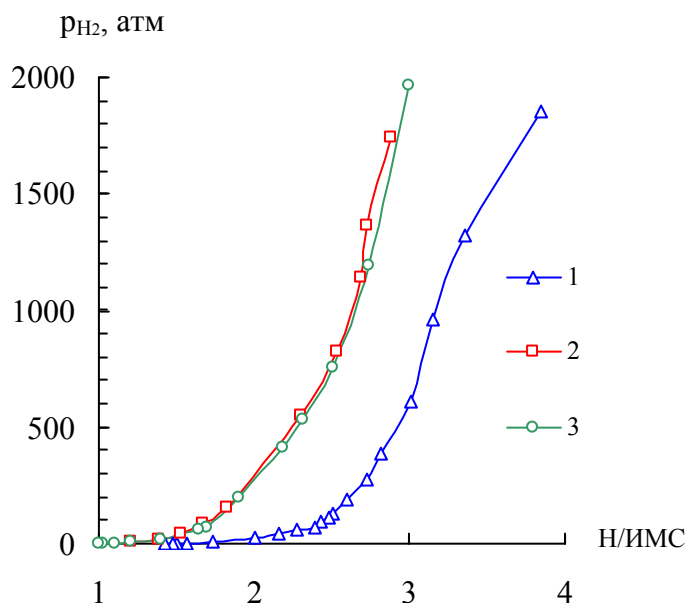


Рис. 3. Изотермы десорбции водорода в системах $NbVNi-H_2$ (1), $NbVCo-H_2$ (2), $NbVFe-H_2$ (3) при температуре $20^{\circ}C$.

1.3. Рентгенографический анализ гидридов в системе RT_3-H_2

Гидриды всех изученных соединений RT_3 по результатам рентгенографического исследования сохранили структурный тип исходных соединений. Полученные данные приведены в табл. 1-2, рентгенограммы на рис. 4.

Для образованных гидридных фаз на основе ИМС со структурным типом $CeNi_3$ характер изменения параметров решетки был различным и зависел от химического состава сплавов. У гидридов с низким содержанием водорода кристаллическая решетка

анизотропно расширена за счет увеличения параметра c более чем на 30% (табл.1). При дополнительной абсорбции водорода решетка расширяется более изотропно за счет увеличения обоих параметров a и c (относительно параметров решетки гидридов с низкой концентрацией водорода). Гидриды, синтезированные при высоком давлении, качественно отличаются от гидридов низкого давления тем, что при значительно большем составе они имеют гораздо меньшие объемные изменения кристаллической решетки.

Таблица 1. Рентгенографические данные гидридов на основе ИМС со структурой $CeNi_3$ (ПГ $R\bar{6}_3/mmc$)

| Гидрид | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\Delta c/c, \%$ | $V, \text{Å}^3$ | $\Delta V/V, \%$ | $\Delta V/H, \text{Å}^3$ |
|-------------------------------|---------------|---------------|------------------|-----------------|------------------|--------------------------|
| $CeNi_3H_{3.3}$ | 4.934(2) | 21.73(2) | 31.5 | 458 | 29.7 | 5.3 |
| $CeNi_3H_{5.2}$ | 4.938(3) | 22.44(1) | 35.8 | 474 | 34.2(3.5*) | 3.9(1.4**) |
| $Ce_{0.8}La_{0.2}Ni_3H_{3.1}$ | 4.930(1) | 21.56(4) | 30.4 | 454 | 27.0 | 5.2 |
| $Ce_{0.8}La_{0.2}Ni_3H_{6.0}$ | 4.960(2) | 22.68(2) | 37.1 | 485 | 35.9(6.8*) | 3.6(1.8**) |
| $CeNi_{2.9}Al_{0.1}H_{2.4}$ | 4.919(2) | 21.47(4) | 30.3 | 450 | 25.7 | 6.4 |
| $CeNi_{2.9}Al_{0.1}H_{3.4}$ | 5.076(1) | 21.84(2) | 32.2 | 487 | 36.0(8.2*) | 6.3(6.1**) |
| $CeNi_{1.7}Mn_{1.3}H_{4.6}$ | 5.125(1) | 21.50(1) | 28.4 | 489 | 27.7 | 3.8 |
| $CeNi_{1.7}Mn_{1.3}H_{5.0}$ | 5.170(2) | 21.54(2) | 28.7 | 499 | 30.3(2.0*) | 3.9(4.1**) |
| $CeNi_{2.5}Fe_{0.5}H_{3.1}$ | 4.898(3) | 21.78(2) | 31.6 | 453 | 26.9 | 5.2 |
| $CeNi_{2.5}Fe_{0.5}H_{5.5}$ | 4.978(2) | 22.60(2) | 36.6 | 485 | 35.6(7.1*) | 3.9(2.2**) |
| $CeNi_2CoH_{2.8}$ | 4.890(1) | 21.78(1) | 32.1 | 452 | 28.4 | 5.6 |
| $CeNi_2CoH_{5.2}$ | 4.970(2) | 22.27(1) | 35.1 | 477 | 35.5(5.5*) | 3.7(1.5**) |

Таблица 2. Рентгенографические данные гидридов на основе ИМС со структурой $PuNi_3$ (ПГ $R\bar{3}m$)

| Гидрид | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\Delta a/a, \%$ | $\Delta c/c, \%$ | $V, \text{Å}^3$ | $\Delta V/V, \%$ | $\Delta V/H, \text{Å}^3$ |
|-------------------|---------------------------|---------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|--------------------------|
| $CeCo_3H_{4.0}$ | 4.936(2) | 32.45(2) | -0.50 | 30.1 | 684 | 29.3 | 4.3 |
| $CeCo_3H_{6.0}$ | 5.035(1) | 32.83(2) | 1.49 | 32.4 | 721 | 36.3(5.4*) | 3.6(2.1**) |
| $CeCo_3H_{5.0}$ | 4.964(2) | 32.54(3) | 0.06 | 31.2 | 694 | 31.3(1.5*) | 3.7(1.1**) |
| $CeCo_2NiH_{4.0}$ | 4.950(2) | 32.52(3) | -0.20 | 31.9 | 689 | 31.1 | 4.6 |
| $CeCo_2NiH_{5.1}$ | 4.970(4) | 32.88(1) | 0.20 | 33.4 | 704 | 34.0(2.9*) | 3.9(1.5**) |
| $GdFe_3H_{4.0}$ | 5.382(1) | 26.88(1) | 4.18 | 8.7 | 674 | 18.2 | 2.9 |
| $GdFe_3H_{5.0}$ | 5.501(2) | 26.66(2) | 6.48 | 7.8 | 699 | 22.5(3.7*) | 2.8(2.7**) |
| $GdNi_3H_{4.0}$ | 5.322(1) | 26.98(3) | 6.63 | 10.3 | 661 | 25.9 | 3.8 |
| $GdNi_3H_{5.0}$ | Рентгеноаморфные продукты | | | | | | |
| $ErNi_3H_{4.0}$ | 5.271(2) | 26.65(2) | 6.74 | 9.9 | 641 | 25.2 | 3.6 |
| $ErNi_3H_{5.0}$ | 5.294(3) | 26.70(1) | 7.21 | 10.1 | 648 | 26.6(1.1*) | 3.0(0.8**) |

Примечания в табл.1 и 2:

* относительное увеличение объема элементарной ячейки при сравнении гидридной фазы низкого и высокого давления.

** увеличение объема элементарной ячейки на абсорбированный атом водорода при сравнении гидридных фаз низкого и высокого давления.

У гидридов данной группы ИМС величина $\Delta V/H$ (увеличение объема элементарной ячейки на каждый внедренный атом водород) зависит от химического состава интерметаллида. Например, для гидридов ИМС $CeNi_{2.9}Al_{0.1}$ синтезированных при низком и высоком давлении значение $\Delta V/H$ практически не изменяется при сравнении с остальными гидридами, у которых с увеличением концентрации $\Delta V/H$ уменьшается. Такое поведение гидридов на основе ИМС $CeNi_{2.9}Al_{0.1}$ можно объяснить, если предположить,

что введение в ИМС CeNi₃ алюминия вызывает «затруднение» внедрения водорода в пустоты металлической матрицы, в огранку которых входят атомы алюминия. В гидриде ИМС CeNi_{1.7}Mn_{1.3} синтезированном при низком давлении содержится практически такое же количество водорода, как и в гидриде высокого давления (разница

составляет 0.4 Н/М). Поэтому в данных гидридах наблюдается наименьшее изменение параметров решетки и величины $\Delta V/H$ при сравнении с остальными гидридами. Одним из факторов, который приводит к увеличению количества водорода в гидридной фазе низкого давления на основе ИМС CeNi_{1.7}Mn_{1.3} является увеличение объема элементарной ячейки ИМС CeNi₃ при введении марганца.

Гидридные фазы, образующиеся при взаимодействии ИМС со структурой PuNi₃ по результатам рентгенографического анализа (табл. 2) также имеют анизотропно расширенную кристаллическую решетку, однако характер изменения ее параметров при образовании данной группы гидридов различен.

При образовании гидридных фаз ИМС CeCo₃ и CeCo₂Ni низкого давления происходит анизотропное расширение металлической матрицы, сопровождающееся значительным увеличением параметра c элементарной ячейки – более 30% и незначительным уменьшением параметра a . В случае гидридов ИМС GdFe₃, GdNi₃ и ErNi₃ расширение кристаллической решетки проходит со слабой анизотропией и сопровождается увеличением обоих параметров a и c . Таким образом, у гидридов, синтезированных при низком давлении и содержащих в качестве R-элемента церий, характер изменения параметров решетки такой же, как и у гидридов ИМС CeNi₃. Гидридные фазы, образованные при высоком давлении сохраняют структурный тип PuNi₃ исходного соединения. При переходе от CeCo₃H_{4.0} к CeCo₃H_{6.0} и от CeCo₂NiH_{4.0} к CeCo₂NiH_{5.1} расширение решетки происходит за счет увеличения как параметра c , так и параметра a . Для гидридов с высокой концентрацией водорода GdFe₃H_{5.0} и ErNi₃H_{5.0} сохраняется такая же закономерность, при этом следует отметить, что в случае GdFe₃H_{5.0} увеличение параметра a превышает увеличение c . Результаты рентгенографического анализа гидридной фазы GdNi₃H_{5.0}, синтезированной при высоком давлении показали на образование рентгеноаморфных продуктов реакции. Для гидрида CeCo₃H_{5.0}, полученного из гидрида CeCo₃H_{6.0} частичной десорбцией водорода параметры решетки a и c также увеличены при сравнении с гидридом CeCo₃H_{4.0}, синтезированным при низком давлении водорода. Данные табл. 2 показывают, что наблюдается тенденция к изменению величины $\Delta V/H$ в зависимости от химического состава интерметаллидов, как и в случае для гидридов со структурой CeNi₃. Можно отметить, например, что в гидриде ИМС GdFe₃ с различной концентрацией водорода $\Delta V/H$ практически не меняется, в то время как у остальных гидридов величина $\Delta V/H$ уменьшается с увеличением концентрации водорода.

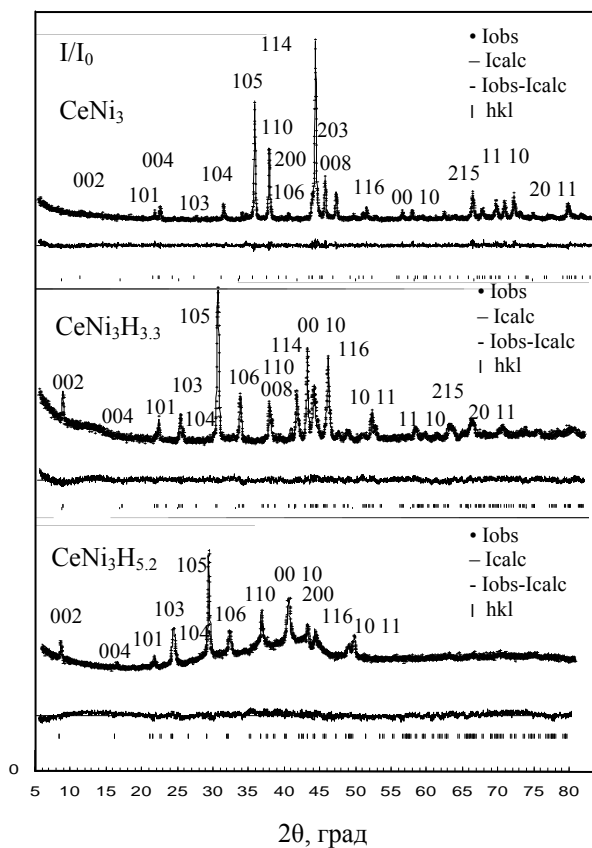
1.4. Рентгенографический анализ гидридов в системе АВ₂-H₂

Результаты рентгенографического анализа гидридов на основе ИМС фаз Лавеса со структурой MgZn₂ (табл. 3) показали, что расширение кристаллической решетки при гидридообразовании проходило с равномерным увеличением параметров a и c . Из рентгенограмм NbVNiH_{3.0}, NbVCoH_{2.6} и NbVFeH_{2.5}, приведенных на рис. 5 видно, что металлическая подрешетка гидридов сохранила структурный тип исходных соединений.

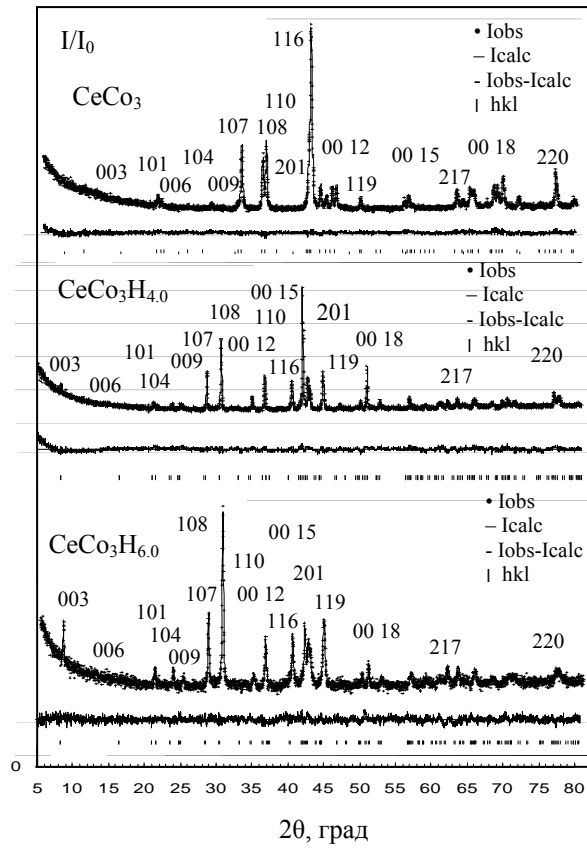
Таблица 3. Рентгенографические данные гидридов на основе ИМС со структурой MgZn₂

| Состав | a , Å | c , Å | V , Å ³ | $\Delta V/V$ % | $\Delta V/H$, Å ³ * |
|-----------------------|----------|---------|----------------------|----------------|---------------------------------|
| NbVNiH _{3.0} | 5.201(1) | 8.49(1) | 199 | 17.1 | 2.4 |
| NbVCoH _{2.6} | 5.160(2) | 8.42(3) | 194 | 14.1 | 2.3 |
| NbVFeH _{2.5} | 5.136(1) | 8.40(1) | 192 | 12.9 | 2.2 |

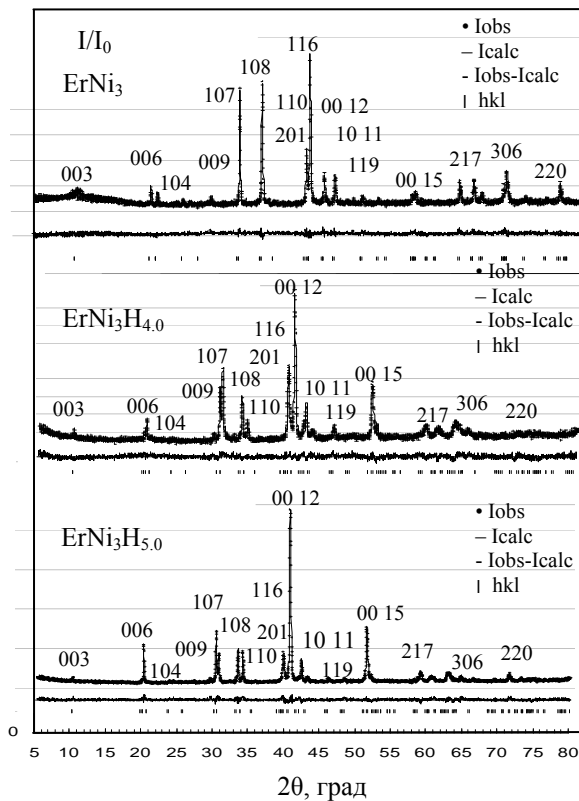
*увеличение объема элементарной ячейки на абсорбированный атом водорода.



а)



б)



в)

Рис. 4. Рентгенограммы $CeNi_3$, $CeNi_3H_{3.3}$ и $CeNi_3H_{5.2}$ (а), $CeCo_3$, $CeCo_3H_{4.0}$ и $CeCo_3H_{6.0}$ (б), $ErNi_3$, $ErNi_3H_{4.0}$ и $ErNi_3H_{5.0}$ (в).

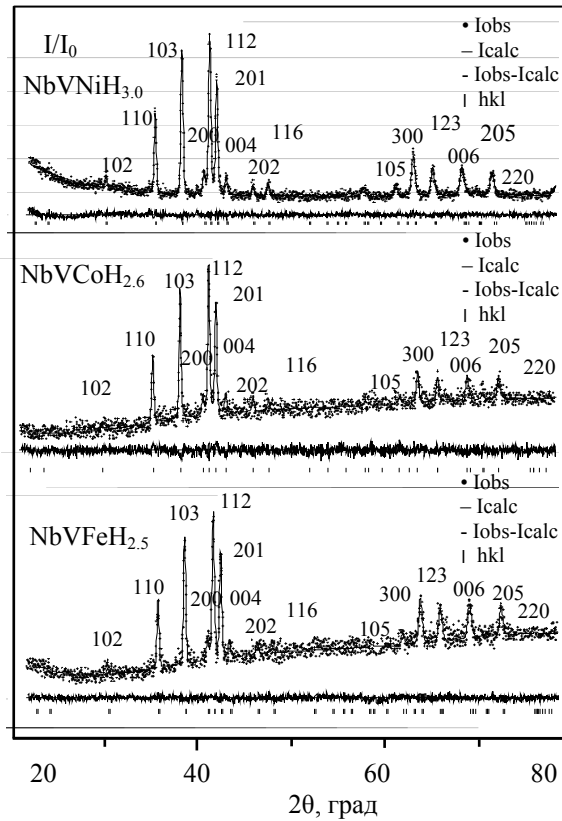


Рис. 5. Рентгенограммы $\text{NbVNiH}_{3.0}$, $\text{NbVCoH}_{2.6}$ и $\text{NbVFeH}_{2.5}$.

4.5. Структура дейтеридов в системе $\text{RT}_3\text{-D}_2$

Структурный тип CeNi_3 и PuNi_3 является гибридным и состоит из фрагментов состава RT_2 (структура MgZn_2) и RT_5 (структура CaCu_5), послойно наложенных вдоль оси z . В данных структурах имеется 13 видов пустот пригодных для заполнения атомами водорода, расположенных в двух структурных фрагментах RT_2 и RT_5 и на границе между ними. Для определения структуры гидридов, было проведено рентгенографическое и нейтронографическое исследование образцов дейтеридов $\text{CeNi}_3\text{D}_{3.3}$, $\text{CeNi}_3\text{D}_{5.2}$, $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{5.2}$, $\text{CeCo}_3\text{D}_{4.0}$, $\text{CeCo}_3\text{D}_{6.0}$, $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$, $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$. Полученные данные рентгеновской и нейтронной дифрактометрии дают между собой согласующиеся результаты. Структурные данные дейтеридов приведены в табл. 4-7, нейтронограммы на рис. 6-9, схема заполнения пустот в гидридах на рис. 10-13.

В дейтериде с низкой концентрацией $\text{CeNi}_3\text{D}_{3.3}$ 61% дейтерия заполняет структурный блок RT_2 ($\text{CeNi}_2\text{D}_{2.1}$, позиции $24l_1$ и $4f_1$), 14% дейтерия находится в позициях на границе между блоками RT_2 и RT_5 ($\text{CeNi}_3\text{D}_{0.5}$, позиция $12k_1$) и 25% локализовано в блоке RT_5 ($\text{CeNi}_5\text{D}_{0.8}$, позиция $24l_2$). В дейтериде $\text{CeNi}_3\text{D}_{5.2}$, синтезированном при высоком давлении, происходит дозаполнение дейтерием позиций в обоих блоках RT_2 и RT_5 , на границе между ними и заполнение новой октаэдрической позиции $6h_1$. После распределения дейтерия в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5.2}$, в структурном блоке RT_2 находится 50% дейтерия ($\text{CeNi}_2\text{D}_{2.8}$, позиции $24l_1$ и $4f_1$), 14% на границе между блоками RT_2 и RT_5 ($\text{CeNi}_3\text{D}_{0.8}$, позиция $12k_1$) и 62% в блоке RT_5 ($\text{CeNi}_5\text{D}_{1.8}$, позиция $24l_2$ и $6h_1$).

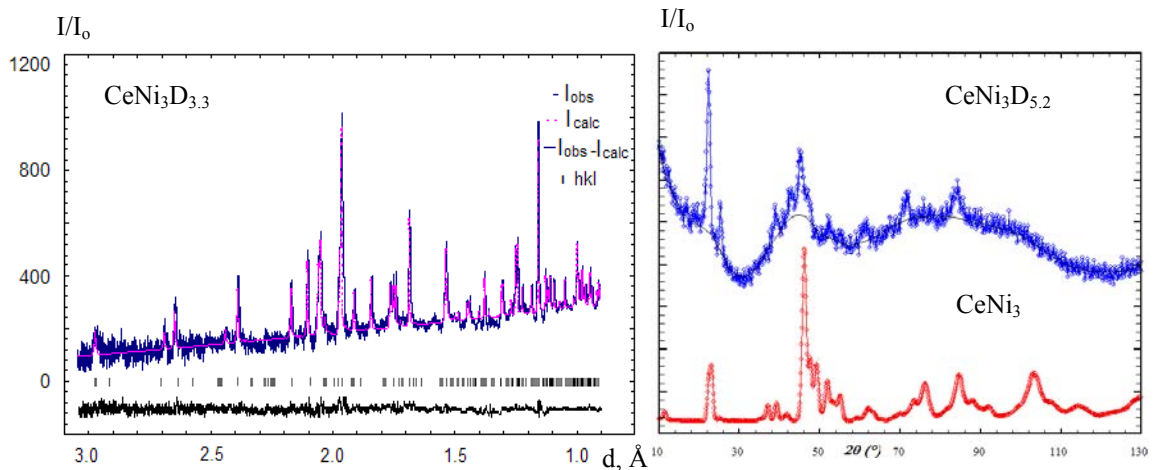


Рис. 6. Нейтронограмма $\text{CeNi}_3\text{D}_{3.3}$, снятая по времяпролетной методике на ФДВР, ОИЯИ и нейтронограмма $\text{CeNi}_3\text{D}_{5.2}$. Для сравнения приведена нейтронограмма интерметаллида CeNi_3 , на которой видна частичная аморфизация образца CeNi_3 (кристаллической структуры) после обогащения его дейтерием.

В дейтериде $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{2.8}$ 45% дейтерия заполняет структурный блок RT_2 ($\text{CeNi}_2\text{D}_{1.2}$, позиции $24l_1$ и $4f_1$), 28% дейтерия заполняет позиции на границе между блоками RT_2 и RT_5 ($\text{CeNi}_3\text{D}_{0.8}$, позиция $12k_1$) и 27% локализовано в блоке RT_5 ($\text{CeNi}_5\text{D}_{0.7}$, позиция $24l_2$). В дейтериде $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{5.2}$, синтезированном при высоком давлении, дейтерием дозаполнены позиции в блоке RT_2 ($\text{CeNi}_2\text{D}_{2.4}$, позиции $24l_1$ и $4f_1$, 43%), позиции между блоками RT_2 и RT_5 ($\text{CeNi}_3\text{D}_{0.9}$, позиция $12k_1$, 15%) и заполнены новые позиции в структурном блоке RT_5 на 42%: тетраэдрическая $4e_2$ и октаэдрическая позиция $6h_1$ ($\text{CeNi}_5\text{D}_{2.3}$).

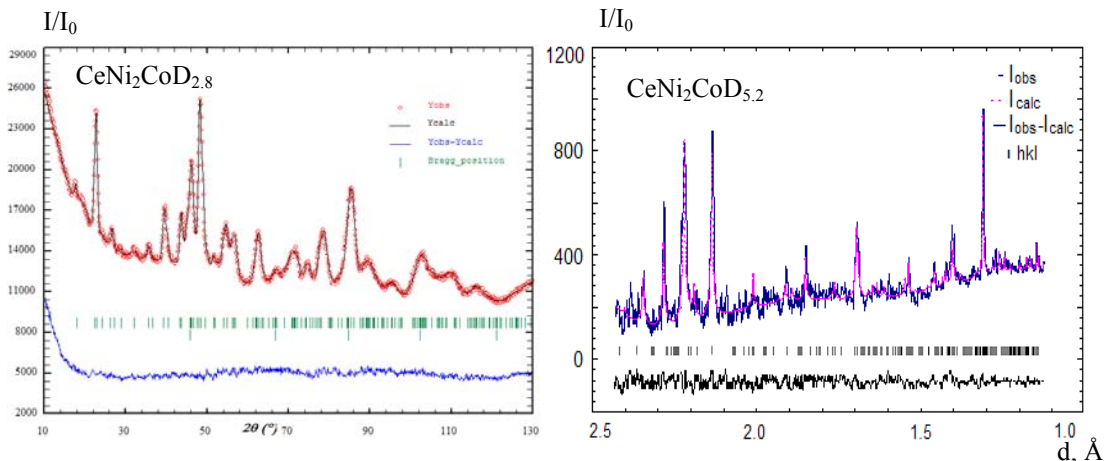


Рис. 7. Нейтронограмма $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{2.8}$ и снятая по времяпролетной методике на ФДВР ОИЯИ нейтронограмма $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{5.2}$.

В дейтериде $\text{CeCo}_3\text{D}_{4.0}$ (табл. 5) дейтерий заполняет структурный блок RT_2 на 77% ($\text{CeCo}_2\text{D}_{3.1}$, позиция $36i_1$) и позиции на границе между блоками RT_2 и RT_5 на 23% ($\text{CeCo}_3\text{D}_{0.9}$, позиция $18h_2$). В $\text{CeCo}_3\text{D}_{6.0}$, синтезированном при высоком давлении, 40% дейтерия находится в блоке RT_2 ($\text{CeCo}_2\text{D}_{2.4}$, позиция $36i_1$), 21% на границе между блоками RT_2 и RT_5 ($\text{CeCo}_3\text{D}_{1.2}$, позиция $18h_2$) и в блоке RT_5 39% ($\text{CeCo}_5\text{D}_{2.3}$, позиции $36i_2$ и $9e_1$). В блоке RT_5 происходит заполнение дейтерием октаэдрической позиции $9e_1$.

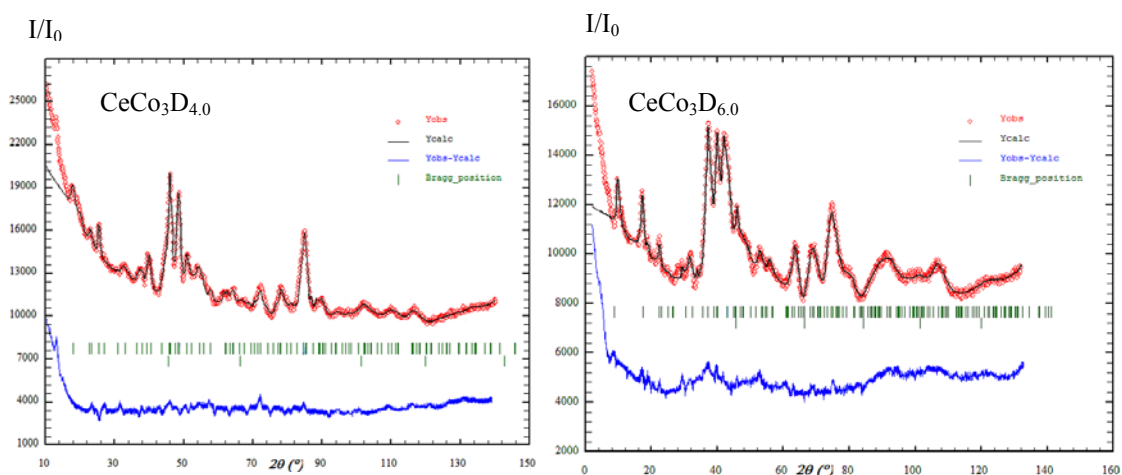


Рис. 8. Нейтронограммы $\text{CeCo}_3\text{D}_{4.0}$ и $\text{CeCo}_3\text{D}_{6.0}$.

В $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$ (табл. 6) 90% дейтерия заполняет структурный блок RT_2 ($\text{ErNi}_2\text{D}_{3.6}$, позиции $18h_3$ и $36i_1$) и 10% блок RT_5 ($\text{ErNi}_5\text{D}_{0.4}$, позиция $36i_2$). В $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$, синтезированном при высоком давлении, в блоке RT_2 содержится 79% дейтерия ($\text{ErNi}_2\text{D}_{4.0}$, позиции $18h_3$ и $36i_1$) и 21% в блоке RT_5 ($\text{ErNi}_5\text{D}_{1.1}$, позиции $36i_2$ и $9e_1$). В блоке RT_5 также заполнена октаэдрическая позиция $9e_1$.

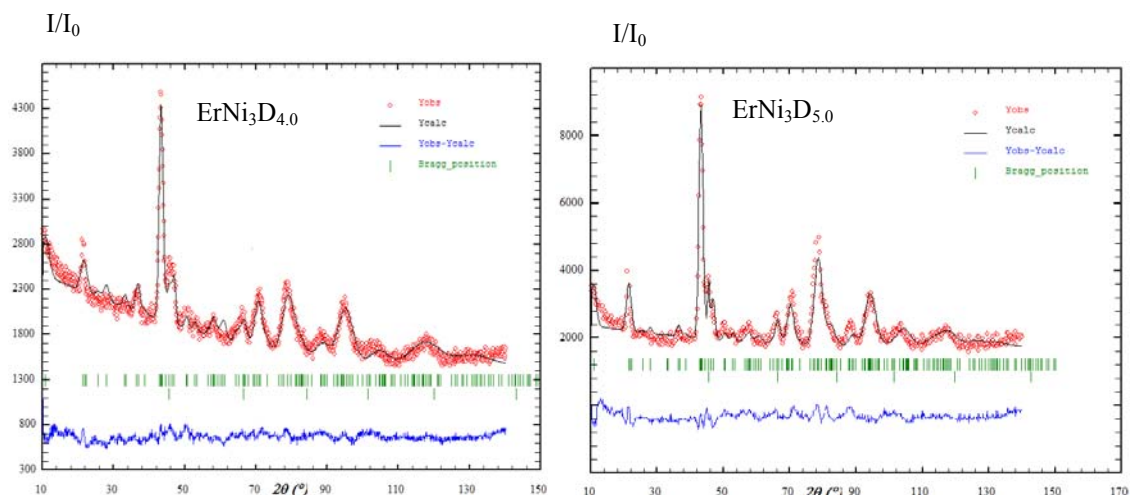


Рис. 9. Нейтронограммы $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$ и $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$.

Таким образом, в исследованных гидридах ИМС RT_3 с увеличением концентрации водорода сначала происходит заполнение атомами водорода позиций с координацией R_2T_2 и RT_3 в структурном блоке RT_2 и позиций с координацией R_2T_2 и RT_3 на границе блоков RT_2 и RT_5 , и затем позиций с координацией RT_3 в блоке RT_5 . Невозможность заполнения всех позиций одного типа происходит из-за взаимодействия атомов водорода в соседних позициях, проявляющегося особенно сильно в гидридах с высокой концентрацией водорода.

Можно предположить, что высокая стабильность гидридных фаз высокого давления связана с высокой энергией активации внедрения (выделения) атомов водорода в октаэдрические пустоты металлической матрицы гидридов.

Сравнение структуры дейтеридов с различной концентрацией водорода, синтезированных в настоящей работе и известных из литературных данных, показало на некоторые различия в их структурах. Например, в дейтериде с низкой концентрацией

CeNi₃D_{2.8} [1] происходит в основном заполнение дейтерием позиций в блоке RT₂ и сопровождается значительным увеличением их объема, что приводит к перестройке металлических атомов и понижению симметрии элементарной ячейки из гексагональной в ромбическую. При дальнейшем увеличении концентрации дейтерия, (в CeNi₃D_{3.3}) происходит дозаполнение позиций на границе блоков RT₂ и RT₅ и в блоках RT₅, а в CeNi₃D_{5.2} в основном дозаполнение позиций в блоках RT₅ (рис 10). В CeNi₃D_{3.3} это вызывает увеличение объема фрагментов RT₅ и небольшое уменьшение объема фрагментов RT₂, заполненных водородом. Упорядочение водорода в металлической матрице гидроида приводит к повышению симметрии металлической решетки из ромбической в гексагональную. Вместе с тем, в образце дейтерида с большей концентрацией (CeNi₃D_{5.2}) наряду с кристаллической фазой наблюдается появление рентгеноаморфной фазы, отображаемой в виде галло на рентгенограмме (рис. 4). Так как в CeNi₃D_{3.3} с меньшей концентрацией дейтерия образование аморфной фазы не выражено в явном виде на рентгенограмме (рис.4), то можно считать, что решетка данного дейтерида при такой концентрации находится в частично кристаллическом состоянии. Поэтому повышение симметрии решетки из ромбической в гексагональную в CeNi₃D_{3.3} приводит к изменению координационного числа металлических атомов из-за разрыва части связей между ними, что было отмечено ранее в работе [2]. Сравнение экспериментальных структурных данных для ErNi₃D_{4.0} с литературными [3] для ErNi₃D_{3.75}, показало на общий характер заполнения пустот в матрице дейтерием. Тем не менее, в отличие от ErNi₃D_{4.0}, в дейтериде ErNi₃D_{3.75} обнаружено дополнительное заполнение позиций с малой кратностью 6c₁ и 6c₃ в блоке RT₂, позиции 18h₂ на границе блоков RT₂ и RT₅ и позиции 18h₅ в блоке RT₅. Другим отличием в распределении дейтерия в структуре ErNi₃D_{4.0} является заполнение позиции 36i₂ в блоке RT₅, незаполненной в дейтериде ErNi₃D_{3.75}. Вероятней всего, основная причина таких различий в структуре дейтеридов ErNi₃D_{4.0} и ErNi₃D_{3.75} заключается в разных условиях синтеза и разной концентрации дейтерия, а также в различных условиях проведения нейтронографического эксперимента.

Таблица. 4. Данные нейтронной дифракции для CeNi₃D_{3.3} и CeNi₃D_{5.2} (ПГ P6₃/mmc)

| CeNi ₃ D _{3.3} | | | | | | CeNi ₃ D _{5.2} | | | |
|---|------------------|-----------------------|----------|----------|----------|---|----------|----------|----------|
| Атом | Позиция | Число атомов в ячейке | x | y | z | Число атомов в ячейке | x | y | z |
| Ce1 | 2c | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.25 | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.25 |
| Ce2 | 4f | 4.0 | 0.333 | 0.666 | 0.062(3) | 4.0 | 0.333 | 0.666 | 0.059(3) |
| Ni1 | 2a | 2.0 | 0 | 0 | 0 | 2.0 | 0 | 0 | 0 |
| Ni2 | 2b | 2.0 | 0 | 0 | 0.25 | 2.0 | 0 | 0 | 0.25 |
| Ni3 | 2d | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.75 | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.75 |
| Ni4 | 12k | 12.0 | 0.833(1) | 0.666(1) | 0.144(2) | 12.0 | 0.833(1) | 0.666(1) | 0.140(3) |
| D1 | 24l ₂ | 5.0(2) | 0.803(3) | 0.136(2) | 0.293(3) | 10.3(3) | 0.799(2) | 0.138(3) | 0.289(2) |
| D2 | 24l ₁ | 12.0(3) | 0.754(3) | 0.667(3) | 0.444(2) | 13.9(2) | 0.759(3) | 0.669(2) | 0.446(2) |
| D3 | 4f ₁ | 0.6(2) | 0.333 | 0.666 | 0.576(2) | 0.8(3) | 0.333 | 0.666 | 0.570(3) |
| D4 | 12k ₁ | 2.8(2) | 0.401(2) | 0.803(2) | 0.150(2) | 4.9(3) | 0.402(2) | 0.804(2) | 0.144(2) |
| D5 | 6h | - | - | - | - | 2.4(4) | 0.166(2) | 0.833(2) | 0.75 |
| RT ₂ 61% (CeNi ₂ D _{2.1}), RT ₂ и RT ₅ 14% (CeNi ₃ D _{0.5}), RT ₅ 25% (CeNi ₅ D _{0.8}) | | | | | | RT ₂ 50% (CeNi ₂ D _{2.8}), RT ₂ и RT ₅ 15% (CeNi ₃ D _{0.8}), RT ₅ 35% (CeNi ₅ D _{1.8}) | | | |
| R _p 11.8%, R _w 8.0%, R _B 15.2%, D/ИМС 3.4 | | | | | | R _p 12.4%, R _w 8.1%, R _B 14.1%, D/ИМС 5.4 | | | |

Таблица. 5. Данные нейтронной дифракции для $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{2.8}$ и $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{5.2}$ (ПГ $R\bar{6}_3/mmc$)

| $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{2.8}$ | | | | | | $\text{CeNi}_2\text{CoD}_{5.2}$ | | | |
|---|---------|-----------------------|----------|----------|----------|---|----------|----------|----------|
| Атом | Позиция | Число атомов в ячейке | x | y | z | Число атомов в ячейке | x | y | z |
| Ce1 | $2c$ | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.25 | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.25 |
| Ce2 | $4f$ | 4.0 | 0.333 | 0.666 | 0.064(3) | 4.0 | 0.333 | 0.666 | 0.074(3) |
| Ni1 | $2a$ | 2.0 | 0 | 0 | 0 | 2.0 | 0 | 0 | 0 |
| Ni2 | $2b$ | 2.0 | 0 | 0 | 0.25 | 2.0 | 0 | 0 | 0.25 |
| Ni3 | $2d$ | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.75 | 2.0 | 0.333 | 0.666 | 0.75 |
| Ni4 | $12k$ | 12.0 | 0.833(2) | 0.666(2) | 0.145(2) | 12.0 | 0.833(1) | 0.666(1) | 0.157(2) |
| D1 | $24l_2$ | 4.6(2) | 0.802(3) | 0.135(3) | 0.292(3) | 11.0(3) | 0.803(2) | 0.137(2) | 0.290(2) |
| D2 | $24l_1$ | 7.2(2) | 0.761(2) | 0.670(1) | 0.443(2) | 13.4(2) | 0.755(3) | 0.668(2) | 0.431(3) |
| D3 | $4f_1$ | 0.4(3) | 0.333 | 0.666 | 0.571(3) | 1.0(3) | 0.333 | 0.666 | 0.574(1) |
| D4 | $12k_1$ | 4.5(4) | 0.400(2) | 0.800(2) | 0.142(2) | 4.9(3) | 0.403(2) | 0.806(2) | 0.139(2) |
| D5 | $4e_2$ | - | - | - | - | 0.8(4) | 0 | 0 | 0.658(2) |
| D6 | $6h_1$ | - | - | - | - | 2.4(4) | 0.167(1) | 0.834(1) | 0.75 |
| RT ₂ 45% ($\text{CeNi}_2\text{D}_{1.2}$), RT ₂ и RT ₅ 28% ($\text{CeNi}_3\text{D}_{0.8}$), RT ₅ 27% ($\text{CeNi}_5\text{D}_{0.7}$) | | | | | | RT ₂ 43% ($\text{CeNi}_2\text{D}_{2.4}$), RT ₂ и RT ₅ 15% ($\text{CeNi}_3\text{D}_{0.9}$), RT ₅ 42% ($\text{CeNi}_5\text{D}_{2.3}$) | | | |
| R_p 12.4%, R_w 8.1%, R_B 11.4%, D/ИМС 2.8 | | | | | | R_p 8.0%, R_w 7.0%, R_B 12.1%, D/ИМС 5.6 | | | |

Таблица. 6. Данные нейтронной дифракции для $\text{CeCo}_3\text{D}_{4.0}$ и $\text{CeCo}_3\text{D}_{6.0}$ (ПГ $R\bar{3}m$)

| $\text{CeCo}_3\text{D}_{4.0}$ | | | | | | $\text{CeCo}_3\text{D}_{6.0}$ | | | |
|--|---------|-----------------------|----------|-----------|----------|---|----------|-----------|-----------|
| Атом | Позиция | Число атомов в ячейке | x | y | z | Число атомов в ячейке | x | y | z |
| Ce1 | $3a$ | 3.0 | 0 | 0 | 0 | 3.0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce2 | $6c$ | 6.0 | 0 | 0 | 0.127(2) | 6.0 | 0 | 0 | 0.125(1) |
| Co1 | $3b$ | 3.0 | 0 | 0 | 0.5 | 3.0 | 0 | 0 | 0.5 |
| Co2 | $6c$ | 6.0 | 0 | 0 | 0.321(2) | 6.0 | 0 | 0 | 0.327(2) |
| Co3 | $18h$ | 18.0 | 0.502(1) | -0.502(1) | 0.063(3) | 18.0 | 0.504(1) | -0.504(1) | 0.064(4) |
| D1 | $18h_2$ | 8.50(3) | 0.850(2) | -0.850(2) | 0.068(3) | 10.80(3) | 0.843(2) | -0.843(2) | 0.070(2) |
| D2 | $36i_1$ | 27.80(3) | 0.461(2) | 0.009(4) | 0.127(3) | 21.20(2) | 0.462(3) | 0.010(1) | 0.129(3) |
| D3 | $36i_2$ | - | - | - | - | 14.80(2) | 0.450(2) | 0.012(3) | -0.003(2) |
| D4 | $9e_1$ | - | - | - | - | 5.90(2) | 0.5 | 0.5 | 0.0 |
| RT ₂ 77% ($\text{CeCo}_2\text{D}_{3.1}$), RT ₂ и RT ₅ 23% ($\text{CeCo}_3\text{D}_{0.9}$) | | | | | | RT ₂ 40% ($\text{CeCo}_2\text{D}_{2.4}$), RT ₂ и RT ₅ 21% ($\text{CeCo}_3\text{D}_{1.2}$), RT ₅ 39% ($\text{CeCo}_5\text{D}_{2.3}$) | | | |
| R_p 9.2%, R_w 9.0%, R_B 15.1%, D/ИМС 4.0 | | | | | | R_p 11.6%, R_w 10.7%, R_B 12.4%, D/ИМС 5.9 | | | |

Таблица. 7. Данные нейтронной дифракции для $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$ и $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$ (ПГ $R\bar{3}m$)

| $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$ | | | | | | $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$ | | | |
|--|---------|-----------------------|----------|-----------|----------|--|----------|-----------|----------|
| Атом | Позиция | Число атомов в ячейке | x | y | z | Число атомов в ячейке | x | y | z |
| Er1 | $3a$ | 3.0 | 0 | 0 | 0 | 3.0 | 0 | 0 | 0 |
| Er2 | $6c$ | 6.0 | 0 | 0 | 0.136(2) | 6.0 | 0 | 0 | 0.138(1) |
| Ni1 | $3b$ | 3.0 | 0 | 0 | 0.5 | 3.0 | 0 | 0 | 0.5 |
| Ni2 | $6c$ | 6.0 | 0 | 0 | 0.321(2) | 6.0 | 0 | 0 | 0.327(2) |
| Ni3 | $18h$ | 18.0 | 0.493(1) | -0.493(1) | 0.080(3) | 18.0 | 0.503(1) | -0.503(1) | 0.081(3) |
| D1 | $36i_2$ | 3.6(2) | 0.445(3) | 0.010(2) | 0.003(2) | 4.30(3) | 0.450(2) | 0.006(2) | 0.008(2) |
| D2 | $18h_3$ | 7.2(2) | 0.760(2) | -0.760(3) | 0.124(3) | 7.60(2) | 0.758(2) | -0.758(2) | 0.129(2) |
| D3 | $36i_1$ | 25.3(2) | 0.472(3) | 0.008(2) | 0.135(3) | 28.8(2) | 0.469(2) | 0.012(2) | 0.140(2) |
| D4 | $9e_1$ | - | - | - | - | 5.4(1) | 0.5 | 0.5 | 0 |
| RT ₂ 90% ($\text{ErNi}_2\text{D}_{3.6}$), RT ₅ 10% ($\text{ErNi}_5\text{D}_{0.4}$) | | | | | | RT ₂ 79% ($\text{ErNi}_2\text{D}_{4.0}$), RT ₅ 21% ($\text{ErNi}_5\text{D}_{1.1}$) | | | |
| R_p 12.0%, R_w 8.8%, R_B 14.6%, D/ИМС 4.0 | | | | | | R_p 11.0%, R_w 8.0%, R_B 12.2%, D/ИМС 5.1 | | | |

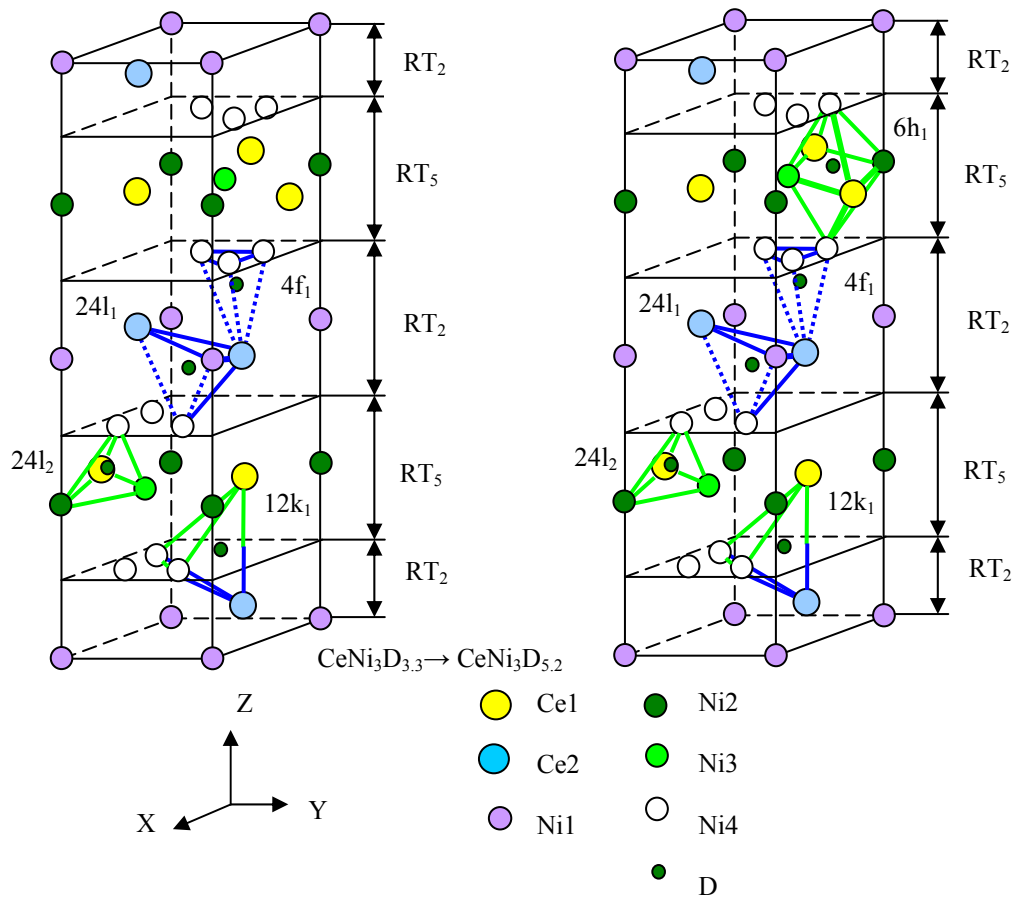


Рис. 10. Заполнение позиций в дейтеридах ИМС $CeNi_3$.

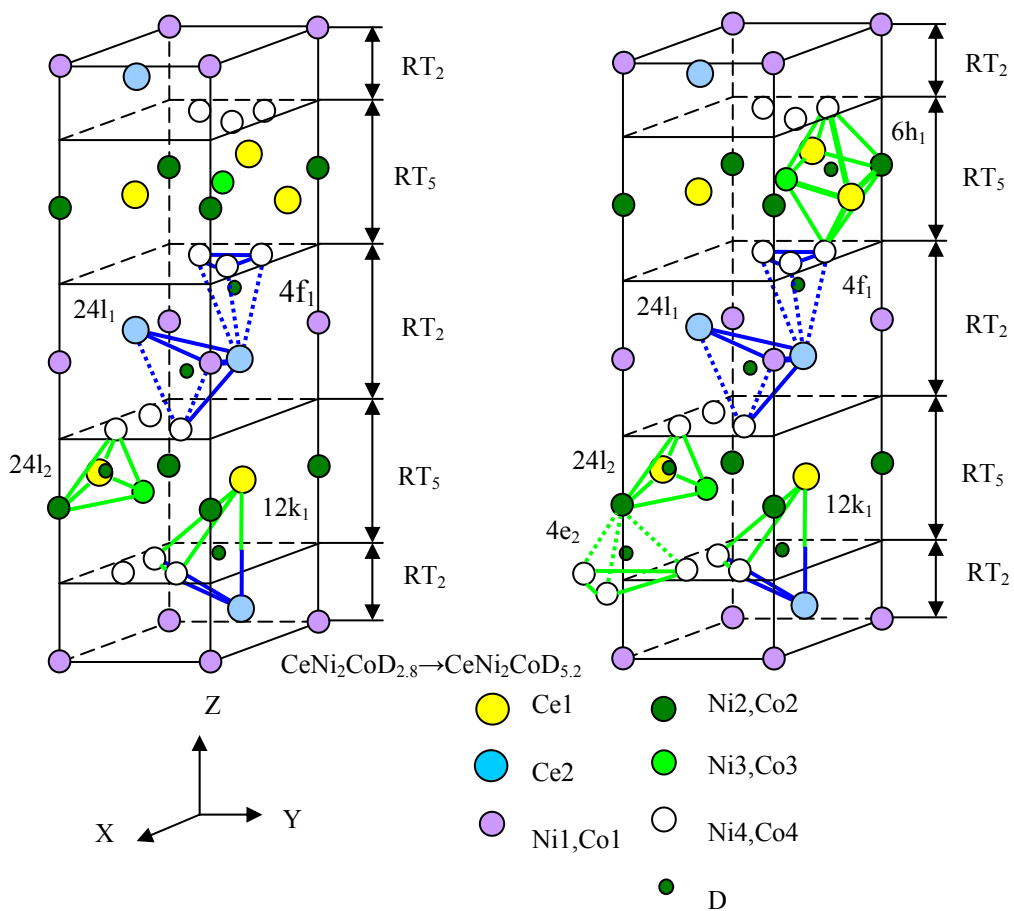


Рис. 11. Заполнение позиций в дейтеридах ИМС $CeNi_2Co$.

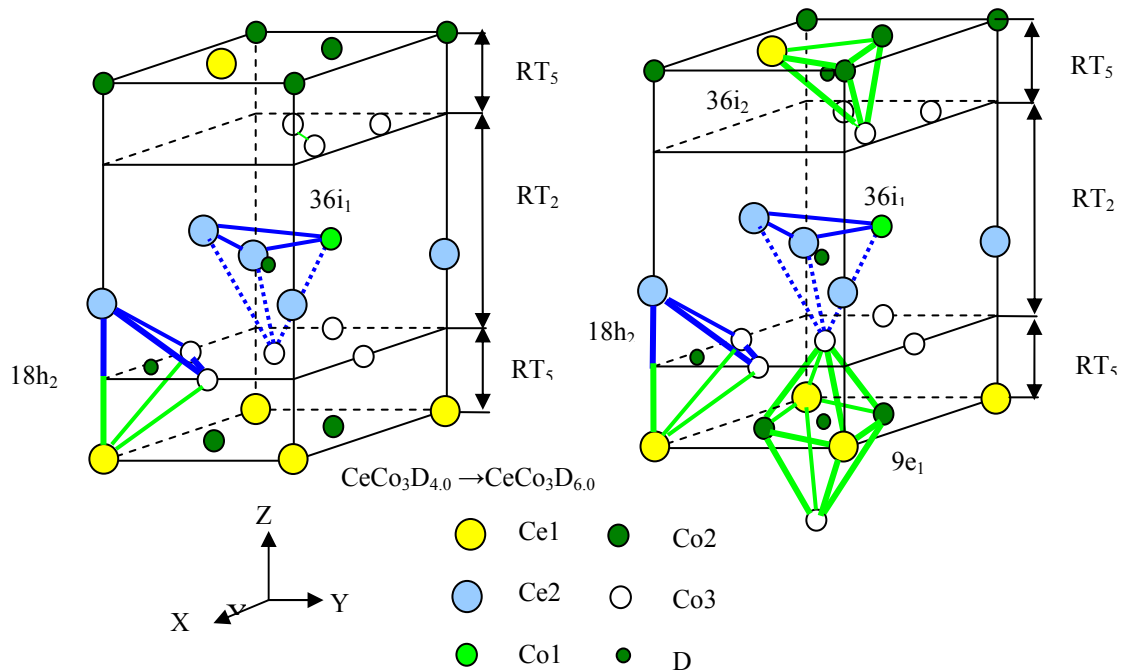


Рис. 12. Заполнение позиций в дейтеридах ИМС CeCo_3 .

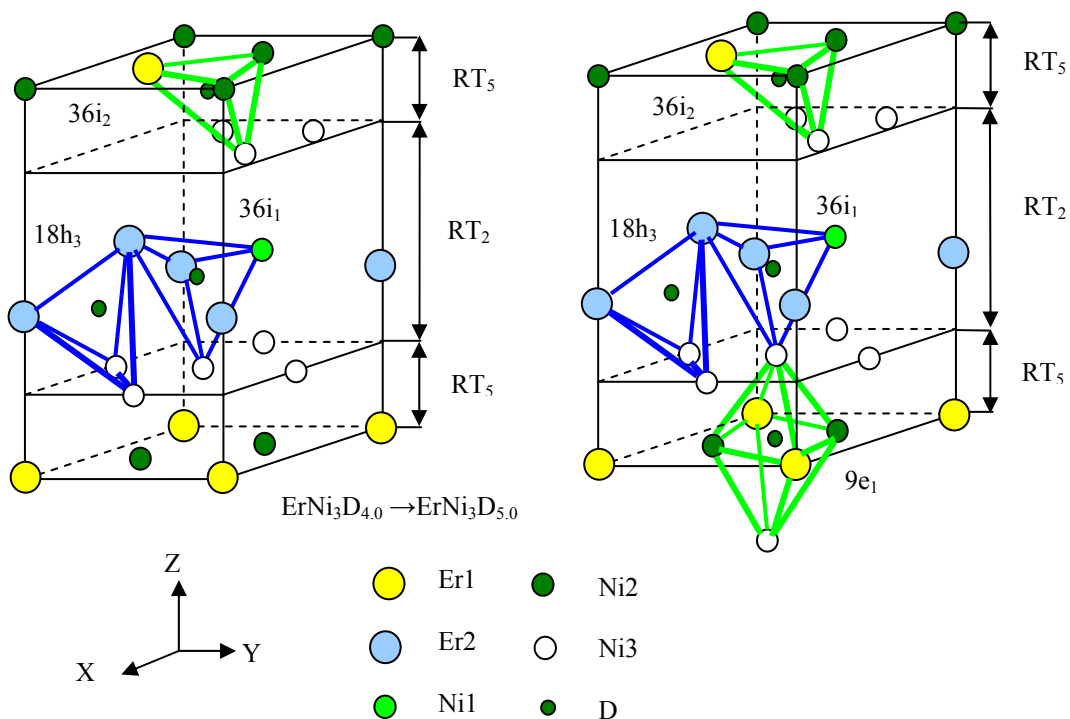


Рис. 13. Заполнение позиций в дейтеридах ИМС ErNi_3 .

Анализ межатомных расстояний в структуре дейтеридов ИМС RT_3 показал, что в их структуре можно выделить два типа позиций с заметным различием в межатомных расстояниях (рис. 14, 15). В одних позициях расстояния R-D и T-D примерно равны расстояниям, характерным для бинарных гидридов соответствующих металлов. В структуре дейтеридов ИМС CeNi_3 и CeNi_2Co это позиции $24l_2$ и $12k_1$, для дейтеридов ИМС CeCo_3 позиции $36i_2$ и $18h_2$ и для дейтеридов ИМС ErNi_3 позиции $36i_2$ и $18h_3$. В других позициях наблюдается увеличение расстояний R-D и T-D при сравнении с бинарными гидридами, которое обусловлено различным зарядовым состоянием дейтерия. В этих позициях происходит «отталкивание» T-металла большим и отрицательно

заряженным атомом дейтерия, получающим электроны от R-металла (рис. 13). Такие позиции имеются только в дейтеридах ИМС $CeNi_3$ и $CeNi_2Co$ ($24l_1$) и в дейтеридах ИМС $CeCo_3$ ($36i_1$), в то время как в дейтеридах ИМС $ErNi_3$ межатомные расстояния «унаследованы» от соответствующих бинарных гидридов. Значительное увеличение расстояний R-D и T-D приводит к разрыву связей между металлическими атомами, составляющих огранку пустот. Например, для дейтеридов на основе ИМС $CeNi_3$ и $CeNi_2Co$ увеличение расстояний между атомами огранки пустоты в позиции $24l_1$ достигает 50%, а в случае дейтеридов ИМС $CeCo_3$ аналогичное увеличение в позиции $36i_1$ еще больше и составляет 90%. В то же время, в структуре дейтеридов ИМС $ErNi_3$ расстояния между металлическими атомами огранки всех заполненных дейтерием пустот возрастает в среднем на 5-10%, и все связи между ними сохраняются. Разрывы связей между металлическими атомами огранки пустот на приведенных рис. 10-12, 14 и 15 обозначены пунктирной линией.

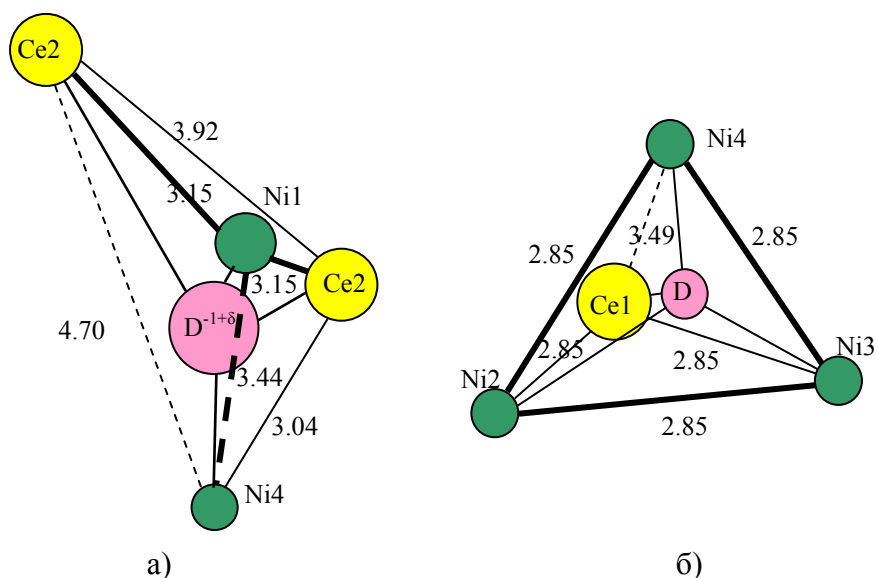


Рис. 14. Положение атомов дейтерия: $CeNi_3D_{3.3}$, блок RT_2 , позиция $24l_1$ (а), $CeNi_3D_{5.2}$, блок RT_5 , позиция $24l_2$ (б).

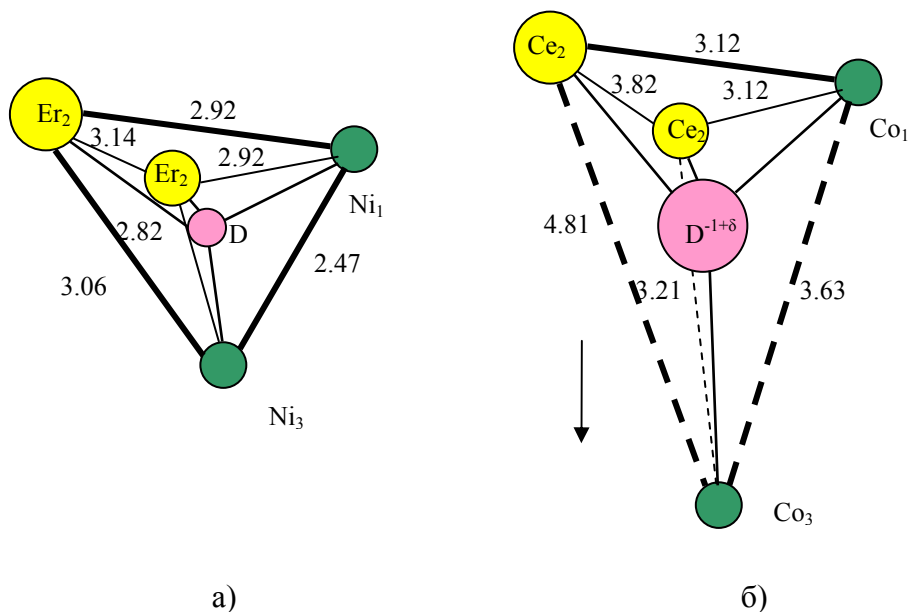


Рис. 15. Положение атома дейтерия в позиции $36i_1$ при слабой а) ($ErNi_3D_{4.0}$) и значительной б) ($CeCo_3D_{4.0}$) анизотропии решетки.

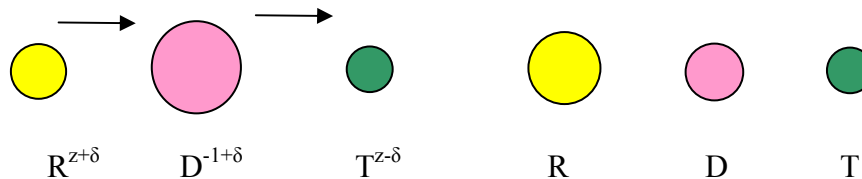


Рис.16. Изменение радиусов атомов решетки в дейтериде ИМС RT_3 .

В структуре исследованных дейтеридов на основе интерметаллидов $CeNi_3$, $CeNi_2Co$, $CeCo_3$ и $ErNi_3$ с низкой и высокой концентрацией в части пустот происходит также существенное изменение положения атомов дейтерия. Для $CeNi_3D_{3.3}$ в тетраэдрической позиции $24I_1$ (рис. 14) атом дейтерия смещен из центра тетраэдра к плоскости, содержащей два атома Ce и Ni , а расстояния $Ce-D$ (2.50\AA) остались одинаковыми. При этом необходимо отметить, что в $CeNi_3D_{3.3}$ рассмотренный тетраэдр в данной позиции является гипотетическим (при сравнении с интерметаллидом) из-за разрыва части связей между металлическими атомами, так же как и вписанная в этот тетраэдр сфера, с радиусом, соответствующим радиусу пустоты. В $CeNi_3D_{5.2}$ с высокой концентрацией атом дейтерия тоже смещен из центра воображаемого тетраэдра к плоскости, содержащей два атома Ce и один Ni , но при этом расстояния $Ce-D$ различные (2.10\AA и 2.99\AA). Это означает, что произошло условное разделение атомов Ce , Ni и D , входящих в гипотетический тетраэдр, на группы атомов $Ce-D$ и $Ce-Ni$, являющихся фрагментами соединений, образующихся при реакции диспропорционирования, которая протекает при более высокой температуре. Такая перегруппировка атомов в решетке сильнее выражена в дейтериде с большой концентрацией $CeNi_3D_{5.2}$, в то время как в $CeNi_3D_{3.3}$ процесс разделения атомов в тетраэдре только начинается. Сравнительный анализ межатомных расстояний в дейтериде $CeNi_2CoD_{2.8}$ и $CeNi_2CoD_{5.2}$ показал на аналогичное смещение атомов дейтерия в тетраэдрической позиции $24I_1$, меньшее в $CeNi_2CoD_{2.8}$ с практически равными расстояниями $Ce-D$ (2.51\AA и 2.51\AA) и большее в $CeNi_2CoD_{5.2}$ с высокой концентрацией с различными расстояниями $Ce-D$ (2.15\AA и 2.91\AA). Это также свидетельствует, что в $CeNi_2CoD_{2.8}$ и $CeNi_2CoD_{5.2}$ сохраняется тенденция к разделению атомов, входящих в огранку рассмотренной пустоты $24I_1$ на фрагменты, как и для дейтеридов $CeNi_3D_{3.3}$ и $CeNi_3D_{5.2}$. Сравнение радиусов пустот в октаэдре в позиции $6h_1$ показывает, что в интерметаллиде и $CeNi_3D_{3.3}$ радиус пустоты практически не меняется, также как в $CeNi_3D_{5.2}$ ($0.19\text{\AA} \rightarrow 0.18\text{\AA} \rightarrow 0.19\text{\AA}$). Для интерметаллида и дейтеридов $CeNi_2CoD_{2.8}$ и $CeNi_2CoD_{5.2}$ сравнение радиусов пустот в октаэдре показывает, что радиус пустоты меняется тоже незначительно ($0.18\text{\AA} \rightarrow 0.17\text{\AA} \rightarrow 0.19\text{\AA}$). Малое значение радиуса вписанного в октаэдрическую пустоту атома дейтерия указывает на увеличение ковалентности связи между ним и атомами никеля.

В дейтериде $CeCo_3D_{4.0}$ и $CeCo_3D_{6.0}$ со структурным типом $PuNi_3$ в тетраэдрической позиции $36i_1$ (рис. 15) наблюдается аналогичная ситуация, как и в позиции $24I_1$ для рассмотренных дейтеридов со структурой $CeNi_3$. В $CeCo_3D_{4.0}$ в позиции $36i_1$ один из атомов Co значительно смещен от плоскости с атомами Ce и Co , причем к этой же плоскости сдвинут атом D из центра тетраэдра. Межатомные расстояния $Ce-D$ практически одинаковые (2.55\AA и 2.51\AA), а между атомами Co и D расстояние значительно увеличено (2.53\AA), связь значительно ослаблена и атом Co сильно смещен от остальных атомов гипотетического тетраэдра. В $CeCo_3D_{6.0}$ в позиции $36i_1$ атом D смещен к одному из атомов Ce и расстояния $Ce-D$ разные (2.68\AA и 2.30\AA). Это указывает на то что, в $CeCo_3D_{6.0}$ также происходит условное разделение атомов, составляющих гипотетический тетраэдр на $Ce-D$, $Ce-Co$ и Co . При этом в $CeCo_3D_{4.0}$ первоначально происходит отделение Co от остальных атомов тетраэдра, и дейтерий образует группу

атомов с двумя Се и Со. Затем в $\text{CeCo}_3\text{D}_{6.0}$ в этой группе происходит дальнейшее разделение атомов на пары Се-D и Се-Со. Таким образом, в данных дейтеридов в позиции $36i_1$ происходит постепенная пространственная трансформация тетраэдрического окружения атома дейтерия на отдельные фрагменты из атомов. Сравнение изменения межатомных расстояний дейтеридов ИМС CeCo_3 и ErNi_3 , отличающихся анизотропией решетки в случае низкой концентрации, показывает на некоторые их различия. Для $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$ и $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$ в позиции $36i_1$ (рис. 15) наблюдается равномерное увеличение межатомных расстояний между металлическими атомами и, соответственно, незначительное искажение всей тетраэдрической огранки атома дейтерия. В то же время, в $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$ атом дейтерия смещен из центра тетрапустоты к плоскости, содержащей два атома Er и Ni, и расположен вблизи одного из атомов Er. В $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$ с большей концентрацией и незначительно увеличенными расстояниями между металлическими атомами тетрапустоты, положение атома дейтерия практически не изменилось. В отличие от дейтеридов ИМС CeCo_3 , в данном случае наблюдается лишь тенденция к условному разделению атомов огранки тетраэдрической пустоты и атома дейтерия на группы атомов Er-D и Er-Ni. Сравнение радиусов пустот в октаэдре в позиции $9e_1$ для интерметаллида CeCo_3 и его дейтеридов показывает, что радиус пустоты практически не меняется ($0.18\text{\AA} \rightarrow 0.17\text{\AA} \rightarrow 0.18\text{\AA}$) и это указывает на увеличение ковалентности связи между дейтерием и атомами никеля базальной плоскости. В интерметаллиде ErNi_3 , дейтеридов $\text{ErNi}_3\text{D}_{4.0}$ и $\text{ErNi}_3\text{D}_{5.0}$ наблюдается слабое увеличение радиуса октаэдрической пустоты ($0.22\text{\AA} \rightarrow 0.25\text{\AA} \rightarrow 0.25\text{\AA}$), обусловленное расширением решетки дейтеридов в плоскости базиса за счет увеличения периода a . Во всех дейтеридов с высокой концентрацией с заполненными октаэдрическими позициями, укороченные связи между атомами дейтерия и никеля носят ковалентный характер.

Таким образом, в структуре изученных дейтеридов, в которых имеются позиции с увеличенными межатомными расстояниями металл-дейтерий (при сравнении с соответствующими бинарными гидридами), появляется тенденция к расслоению (ближнему порядку) и постепенному разделению металлических атомов огранки пустот на отдельные фрагменты. Особенно это заметно в Се-содержащих дейтеридов с высокой концентрацией, у которых в тетраэдрических позициях атом дейтерия смещен к одному из атомов Се. При этом такой тетраэдр является уже условным из-за разрыва связей между металлическими атомами, составляющими его огранку. Присутствие в структуре исследованных соединений увеличенных межатомных расстояний R-D и T-D наряду с расстояниями, близкими к длинам связей в бинарных гидридах, приводит к разным объемным эффектам при гидридообразовании и разной анизотропии решетки гидридов. Полученные данные по объемным эффектам при гидридообразовании ИМС RT_3 и AB_2 хорошо коррелируют с данными по изменениям объемов решеток f и d -металлов при взаимодействии с водородом, которые описываются на основе модели ван-дер-ваальсовского решеточного газа, учитывающей изменение электронных характеристик f и d -металлов в гидридах [4, 5]. Такая корреляция позволила сделать вывод, что в исследованных гидридах характер связи водорода с металлической подрешеткой различный: преимущественно ионный для f -металлов (водород как акцептор) и преимущественно металлический для d -металлов (водород как донор) с опустошением sp и насыщением d -зоны.

4.6. Структура дейтерида $\text{NbVCoD}_{2.5}$

В структуре ИМС NbVCo (структурный тип MgZn_2 , ПГ $\text{P6}_3/\text{mmc}$) имеется 7 видов пустот, в которые возможно внедрение атомов водорода. Результаты проведенного нейтронографического исследования $\text{NbVCoD}_{2.5}$ (рис. 17) показали, что в его структуре атомы дейтерия заселяют четыре типа позиций с координацией A_2B_2 : $24l$, $12k_2$, $6h_1$ и $6h_2$ (табл. 8). Позиция $24l$ заполнена дейтерием в наибольшей степени, $12k_2$ заселена меньше и $6h_1$ и $6h_2$ незначительно.

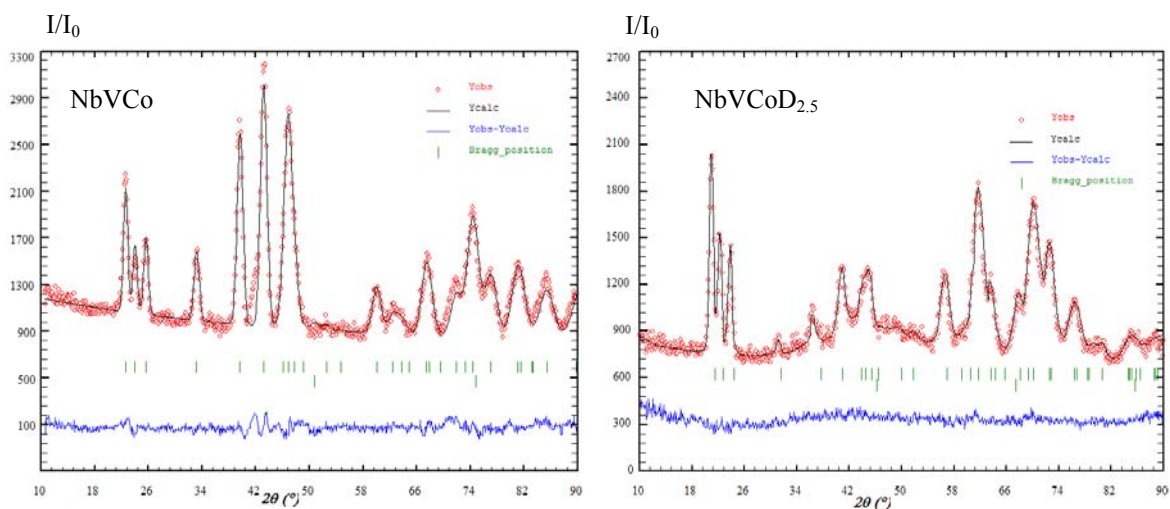


Рис. 17. Нейтронограммы NbVCo и NbVCoD_{2.5}.

Таблица. 8. Данные нейтронной дифракции для NbVCoD_{2.5} (ПГ P6₃/mmc)

| Дейтерид | Атом | Тип позиции | Число атомов в ячейке | Координаты | | |
|--|------|--------------------------|-----------------------|------------|----------|----------|
| | | | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
| NbVCoD _{2.5} | Nb | 4 <i>f</i> | 4.00(2) | 0.333 | 0.666 | 0.087(3) |
| | Co1 | 2 <i>a</i> | 0.90(2) | 0 | 0 | 0 |
| | V1 | 2 <i>a</i> | 1.02(3) | 0 | 0 | 0 |
| | Co2 | 6 <i>h</i> | 3.30(1) | 0.833(1) | 0.666(1) | 0.25 |
| | V2 | 6 <i>h</i> | 2.94(1) | 0.833(1) | 0.666(1) | 0.25 |
| | D1 | 24 <i>l</i> | 6.48(2) | 0.026(2) | 0.338(3) | 0.549(3) |
| | D2 | 12 <i>k</i> ₂ | 1.68(1) | 0.410(2) | 0.820(2) | 0.610(3) |
| | D3 | 6 <i>h</i> ₁ | 0.48(3) | 0.429(2) | 0.858(2) | 0.25 |
| | D4 | 6 <i>h</i> ₂ | 0.36(2) | 0.201(2) | 0.402(2) | 0.25 |
| <i>R_p</i> 10.4%, <i>R_w</i> 9.5%, <i>R_B</i> 13.7%, Nb _{4.00} V _{3.96} Co _{4.20} D _{9.00} | | | | | | |

Такой характер заполнения дейтерием различных пустот в решетке можно объяснить моделью блокирования междоузлий кристаллической решетки, учитывающей ближний порядок в расположении внедренных атомов дейтерия. В гексагональной решетке C14 NbVCo вокруг каждого атома Nb можно выделить слабо искаженные шестиугольники, образованные *k*, *l*, *h*₁ и *h*₂ позициями (рис. 18). При образовании дейтерида, вероятность попадания атомов дейтерия в позиции, ближайšie к занятой уменьшена или равна нулю. Блокирование определяется радиусом координационной сферы вокруг внедренного атома дейтерия и зависит от периодов и структурных параметров элементарной ячейки. Согласно экспериментальным данным, радиус блокирования *R* в различных гидридах колеблется вокруг среднего значения 2.0 Å в диапазоне 1.8-2.2 Å, и этот радиус необходимо сравнить с расстояниями между (*k-l*) и (*h-h*) позициями в NbVCoD_{2.5}. Сопоставление радиуса блокирования с расстояниями между (*k-l*) и (*h-h*) позициями (рис. 18) в исследованном NbVCoD_{2.5} показало на факт наличия ближнего порядка (блокирования) в расположении атомов дейтерия и продемонстрировало, что одноподрешеточное заполнение позиций дейтерием вероятно только при больших радиусах блокирования, плотных решетках и низкой концентрации дейтерия.

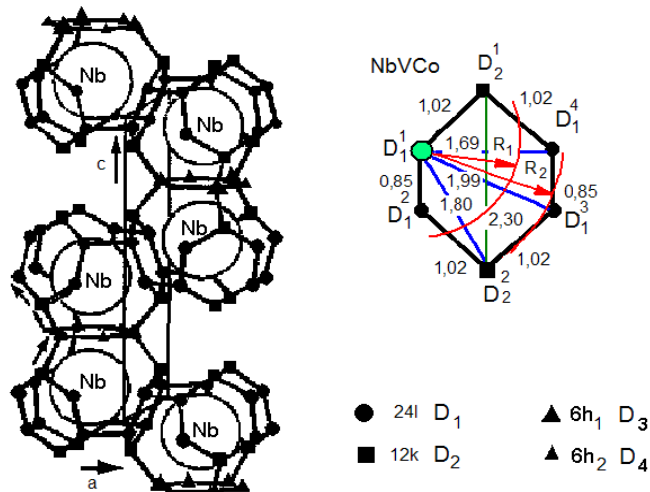


Рис. 18. Распределение позиций атомов дейтерия в структуре NbVCoD_{2.5}.

5.Список цитируемой литературы

1. Yartys V.A., Isnard O., Riabov A.B., Akselrud L.G. Unusual effect on hydrogenation: anomalous expansion and volume contraction. // J. Alloys Compd. 2003. V. 356-357. P. 109-113.
2. Яртысь В.А. Новые аспекты структурной химии гидридов интерметаллических соединений: «изотропные» и «анизотропные» структуры. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 4. С. 401-408.
3. Filinchuk Y., Yvon K. Directional metal-hydrogen bonding in interstitial hydrides, I-ErNi₃H_x (0<x<3.7). // J. Alloys Compd. 2005. V. 404-406. P. 89-94.
4. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Изменение объема при растворении водорода в переходных металлах и интерметаллических соединениях. // Физика металлов и металловедение. 1998. Т 86. № 3. С. 114-122
5. Соменков В.А., Иродова А.В., Шильштейн С.Ш. Объемные изменения при растворении водорода в переходных металлах. // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 65. № 1. С. 1-5.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано взаимодействие в системах CeNi₂Co-H₂, Ce_{0.8}La_{0.2}Ni₃-H₂, CeNi_{1.7}Mn_{1.3}-H₂, CeNi_{2.5}Fe_{0.5}-H₂, CeCo₃-H₂, CeCo₂Ni-H₂ и GdFe₃-H₂ при давлении водорода до 2000 атм. Построены изотермы абсорбция-десорбция водорода в интервале температур от -70⁰С до +20⁰С.

2. Проведен синтез и рентгенографическое исследование гидридных фаз RT₃. Установлено, что все гидридные фазы сохраняют структурный тип CeNi₃ и PuNi₃ исходных интерметаллических соединений. Показано, что в гидридах с низкой концентрацией водорода имеет место различная анизотропия решетки, которая определяется типом R-элемента.

3. Впервые определена кристаллическая структура дейтеридов с низкой концентрацией CeNi₃D_{3.3}, CeNi₂CoD_{2.8}, CeCo₃D_{4.0}, ErNi₃D_{4.0} и с высокой концентрацией дейтерия CeNi₃D_{5.2}, CeNi₂CoD_{5.2}, CeCo₃D_{5.0}, CeCo₃D_{6.0} и ErNi₃D_{5.0}. Установлено, что атомы дейтерия занимают следующие пустоты в этих структурах:

Структурный тип CeNi₃:

в дейтеридах с низкой концентрацией CeNi₃D_{3.3}, CeNi₂CoD_{2.8} и с высокой концентрацией дейтерия CeNi₃D_{5.2}, CeNi₂CoD_{5.2} тетраэдрические пустоты с огранкой RT₃ 24l₁, 24l₂, 12k₁ и 4f₁. В дейтеридах с высокой концентрацией заполнены пустоты с

октаэдрической огранкой $R_2T_4 6h_1$. Кроме того, в дейтериде $CeNi_2CoD_{5.2}$ тетраэдрическую пустоту $4e_2$, в огранку которой входят только атомы никеля.

Структурный тип $PuNi_3$:

в дейтеридах с низкой концентрацией $CeCo_3D_{4.0}$, $ErNi_3D_{4.0}$ и с высокой концентрацией дейтерия $CeCo_3D_{5.0}$, $CeCo_3D_{6.0}$ и $ErNi_3D_{5.0}$ тетраэдрические пустоты с огранкой $RT_3 36i_1, 36i_2, 18h_2$ и $18h_3$. В дейтеридах с высокой концентрацией заполнены пустоты с октаэдрической огранкой $R_2T_4 9e_1$.

При высоком давлении во всех случаях происходит дозаполнение пустот, ранее заполненных дейтерием и внедрение дейтерия в октаэдрические пустоты с огранкой R_2T_4 .

4. Стабильность дейтеридов высокого давления по-видимому, связана с высокой энергией активации внедрения (выделения) дейтерия в октаэдрические пустоты с огранкой R_2T_4 .

5. При образовании дейтеридов со структурой $CeNi_3$ и $PuNi_3$ различное увеличение объема металлической матрицы связано с заполнением дейтерием пустот в структурных фрагментах RT_2 , на границе между фрагментами RT_2 и RT_5 и в RT_5 , и определяется различным зарядовым состоянием водорода.

6. Впервые с использованием высокого давления водорода синтезированы гидриды ИМС фаз Лавеса $NbVNi$, $NbVCo$ и $NbVFe$ с гексагональной структурой $MgZn_2$.

7. Исследована кристаллическая структура $NbVCoD_{2.5}$. Установлено, что атомы дейтерия заполняют тетраэдрические пустоты с огранкой $AB_2 24l, 12k_2, 6h_1$ и $6h_2$. Предложено объяснение заполнения дейтерием тетраэдрических пустот в рамках представлений о блокировании различных типов позиций, ближайших к занятым атомами дейтерия.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Lushnikov S.A., Zakharkina N.S., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. The $CeCo_3-H_2$ system at pressures up to 2000 atm. // VI International conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides», 2-8 September 1999, Katsiveli, Yalta, Ukraine.
2. S.A.Lushnikov, S.N. Klyamkin, V.N.Verbetsky. Interaction of RT_3 intermetallic compounds with hydrogen under high pressure. // International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 1-6 October 2000, Noosa, Queensland, Australia.
3. Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. System of $CeCo_2Ni-H_2$ under hydrogen pressure to 2000 atm. // VII International conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides», 11-12 September 2001, Alushta, Crimea, Ukraine.
4. Лушников С.А., Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н. Взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями типа RT_3 (R-РЗМ, Т-Ni, Co) при высоких давлениях. // Неорг. Мат. 2001. Т. 37. № 4. С. 457-460.
5. Тершина И.С., Лушников С.А., Вербецкий В.Н. Магнитные свойства гидридов $GdFe_3$. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 6. С. 426-428.
6. Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Interaction of RT_3 (R=Ce, T=Co, Ni, Fe) Intermetallic Compounds with Hydrogen under High Pressure. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330-332. P. 574-578.
7. Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. System of $CeCo_2Ni-H_2$ under Pressure of Hydrogen up to 2000 atm. // в кн. «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides». Kluwer Academic Publishers, Netherlands, NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry. 2002. V. 82. P. 267-271.
8. Лушников С.А., Вербецкий В.Н. Взаимодействие $NbVNi$ с водородом. // Неорг. Мат. 2003. Т. 39. № 11. С. 1325-1328.
9. Lushnikov S.A., Verbetsky V.N. Hydrogen Storage in Intermetallic Compounds under High Gaseous Pressure. // в кн. «Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions». Proceeding of HYPOTHESIS V Porto Conte, Italy, 7-10 September. 2003. P.

10. Lushnikov S.A., Verbetsky V.N. Interaction in NbVCo-H and NbVFe-H Systems under Hydrogen Pressure up to 2000 atm. // в кн. «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides». Kluwer Academic Publishers, Netherlands, NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry. 2003. V. 172. P. 547-552.
11. Lushnikov S.A., Verbetsky V.N., Glaskov V.P., Somenkov V.A. Structural properties of AB₃ and AB₂ hydrides, synthesized under high hydrogen pressure// International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 5-11 September 2004, Crakow, Poland.
12. Lushnikov S.A., Verbetsky V.N., Glaskov V.P., Somenkov V.A. Structural properties of RT₃ deuterides synthesized under high hydrogen pressure. // J. Alloys Compoud. 2005. V. 404-406. P. 103-106.
13. Lushnikov S.A., Verbetsky V.N., Glaskov V.P., Somenkov V.A. Structure of NbVCoD_{2.5} synthesized under high gaseous pressure // IX International Conference «Hydrogen Materials Scitnce and Chemistry of Carbon Nanomaterials», September 5-11, 2005, Sevastopol, Crimea, Ukraine.
14. Lushnikov S.A., Verbetsky V.N. Glazkov V.P., Somenkov V.A. Structure of NbVCoD_{2.5} synthesized under high gaseous pressure. // в кн. «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials». Annelies Kersbergen Publishers, Netherlands, NATO Security through Science Series A, Chemistry and Biology. 2006. P. 345-352.
15. Лушников С.А., Вербецкий В.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Структура дейтерида NbVCo. // Неорг. Мат. 2006. Т. 42. № 7. С. 811-816.
16. Лушников С.А., Вербецкий В.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Структура и химическая связь в дейтеридов ИМС RT₃ (R-Ce,Er, T-Ni,Co).// Ежегодная научная конференция ИСФТТ-2006, Апрель 11-13, Москва, Россия.
17. Лушников С.А., Балагуров А.М., Бобриков И. А., Вербецкий В.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Структура дейтеридов на основе ИМС CeNi₃, ErNi₃ и CeCo₃. // V Рабочее совещание на ИБР-2, Июнь 14-17, 2006, Дубна, Россия.
18. Лушников С.А., Балагуров А.М., Бобриков И. А., Вербецкий В.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Исследование структуры дейтеридов ИМС RT₃ (R-Ce,Er, T-Ni,Co) и NbVCoD_{2.5}. // XIX Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, Сентябрь 11-15, 2006, Обнинск, Россия.
19. Lushnikov S.A., Verbetsky V.N., Glaskov V.P., Somenkov V.A. Structure, chemistry bond and anisotropy in hydrides of intermetallic compounds with CeNi₃ and PuNi₃ structure type. // International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 1-6 October 2006, Hawaii, USA.
20. Соменков В.А., Лушников С.А., Глазков В.П., Вербецкий В.Н. Структура и особенности химической связи в гидридах ИМС ErNi₃ и CeCo₃. // Неорг. Мат. 2006. Т. 42. № 12. С. 1454-1463.
21. Лушников С.А., Балагуров А.М., Бобриков И. А., Вербецкий В.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Структура и особенности химической связи в дейтеридах CeNi₃. // Неорг. Мат. 2007. Т. 43. № 7. С. 1-8.