

УДК 541.44:412

СИНТЕЗ ГИДРИДА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ YbNi_2

В. Н. Вербецкий, Ю. А. Великодний, С. В. Луцкеина

(кафедра химии и физики высоких давлений)

Исследовано взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями YbNi_2 . Впервые методом «мягкого» гидрирования синтезирован гидрид $\text{YbNi}_2\text{H}_{2,8}$. Рентгенографическое исследование показало, что образование гидрида происходит без изменения структуры металлической подрешетки и сопровождается увеличением объема элементарной ячейки на 30%.

Фазы Лавеса являются наиболее многочисленной группой интерметаллических соединений (ИМС). В течение ряда лет интенсивно исследовали их взаимодействие с водородом, в частности, из-за структурной близости фаз Лавеса и соединений, кристаллизующихся по типу CaCu_5 , некоторые из которых (например, LaNi_5) образуют уникальные по кинетике сорбции и десорбции водорода гидридные фазы.

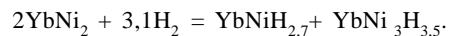
Наиболее подробно взаимодействие водорода с ИМС состава RT_2 , где R – редкоземельный элемент, а T – металлы триады железа, было изучено в работах [1–3]. Было показано, что взаимодействие RNi_2 с водородом может протекать по двум направлениям: 1) с образованием гидридной фазы ИМС, содержащей 2,5–4,1 атомов водорода на формульную единицу ИМС; 2) с диспропорционированием металлической матрицы и образованием либо рентгеноаморфных продуктов, либо гидрида РЗМ.

Авторы приводят результаты РФА полученных гидридов, из которых следует, что объем ячейки металлической матрицы при образовании гидридов увеличивается на 19,1% для $\text{DyNi}_2\text{H}_{3,5}$, на 16,0% для $\text{HoNi}_2\text{H}_{3,6}$, на 26,1% для $\text{ErNi}_2\text{H}_{3,5}$ и на 15,8% для $\text{LuNi}_2\text{H}_{2,5}$.

Исследование термической устойчивости гидридов позволило авторам выявить следующие закономерности. Для гидридов состава RNi_2H_x , где R – элемент цериевой подгруппы и Dy, разложение гидридов происходит в две стадии: сначала выделяется большая часть водорода и образуются гидридные фазы с содержанием водорода Н/ИМС около 1,5. Температура максимальной скорости выделения составила 160–230°. При дальнейшем повышении температуры происходит резкое выделение небольшой порции водорода (380–440°) и образуется фаза RNi_2H_x с высокой термической стабильностью (до 450°). Для Tb, Ho, Tm десорбция водорода протекает до состава 0,5 Н/RT₂ при 230° и почти полная при ~400°. Для $\text{ErNi}_2\text{H}_{3,0}$ и $\text{LuNi}_2\text{H}_{2,5}$ при 200° происходит полная десорбция водорода.

Результаты исследования взаимодействия водорода с YbNi_2 были опубликованы только в одной работе [5]. Авторы статьи получали YbNi_2 , сплавляя иттербий и никель (минимальная чистота 99,9%). Исходные металлы помещали в трубки из тантала, заполненные аргоном, и запаивали. Сплавление проводили при температуре выше 1250°. При гидрировании было определено, что образец абсорбирует 3,1 атомов водорода на формульную единицу

YbNi_2 . Однако, исследовав продукт гидрирования, авторы установили, что YbNi_2 в процессе гидрирования разложился с образованием гидрида состава $\text{YbNi}_2\text{H}_{2,7}$ и еще одного соединения, структуру которого определить не удалось. Исходя из соображений стехиометрии, авторы предположили, что реакция может быть описана следующим уравнением:



Таким образом, как следует из анализа литературных данных, гидрид ИМС YbNi_2 до последнего времени не был получен.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия водорода с ИМС YbNi_2 с целью синтеза гидрида на основе этого соединения. Исходное ИМС YbNi_2 готовили плавлением шихты металлов чистоты не менее 99,9% в индукционной печи в алундовом тигле в атмосфере очищенного аргона (давление 1–1,2 атм).

Полученное ИМС исследовали методом РФА порошка на дифрактометре STADI/P ($\lambda\text{CuK}\alpha$, Ge-монохроматор, координатный детектор). Теоретическая и экспериментальная рентгенограммы YbNi_2 представлены на рис. 1, а результаты индицирования приведены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, синтезированное соединение YbNi_2 однофазно и имеет кубическую гранцентрированную решетку с $a = 7,084(1) \text{ \AA}$ объемом $355,5(1) \text{ \AA}^3$. Рассчитанные значения хорошо совпадают с литературными данными, приведенными в [4, 5].

Исследование взаимодействия YbNi_2 с водородом проводили на стандартной установке гидрирования. Для синтеза гидрида использовали водород из аккумулятора на основе LaNi_5 чистотой 99,999%. Навеску исходного ИМС очищали от окислов на корундовом круге, промывали ацетоном, взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,2 мг. Синтез проводили при комнатной температуре. Для предотвращения разложения ИМС водород в автоклав с образцом подавали небольшими порциями. В конце гидрирования давление водорода над образцом составило 6 атм. Расчет показал, что количество поглощенного водорода соответствует образованию гидрида с соотношением Н/ИМС = 2,8. Для контроля рассчитанного по Р–Т–даным состава гидрида был проведен дополнительный анализ содержания водорода в гидриде методом вакуумной экстракции водорода.

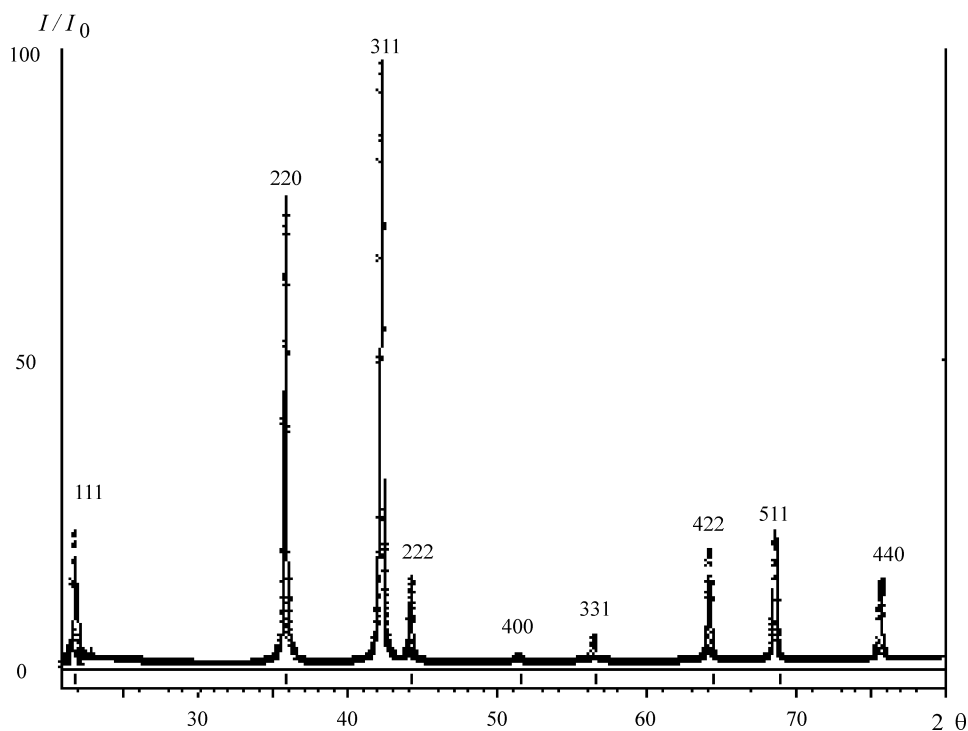


Рис. 1. Экспериментальная и расчетная дифрактограмма YbNi_2

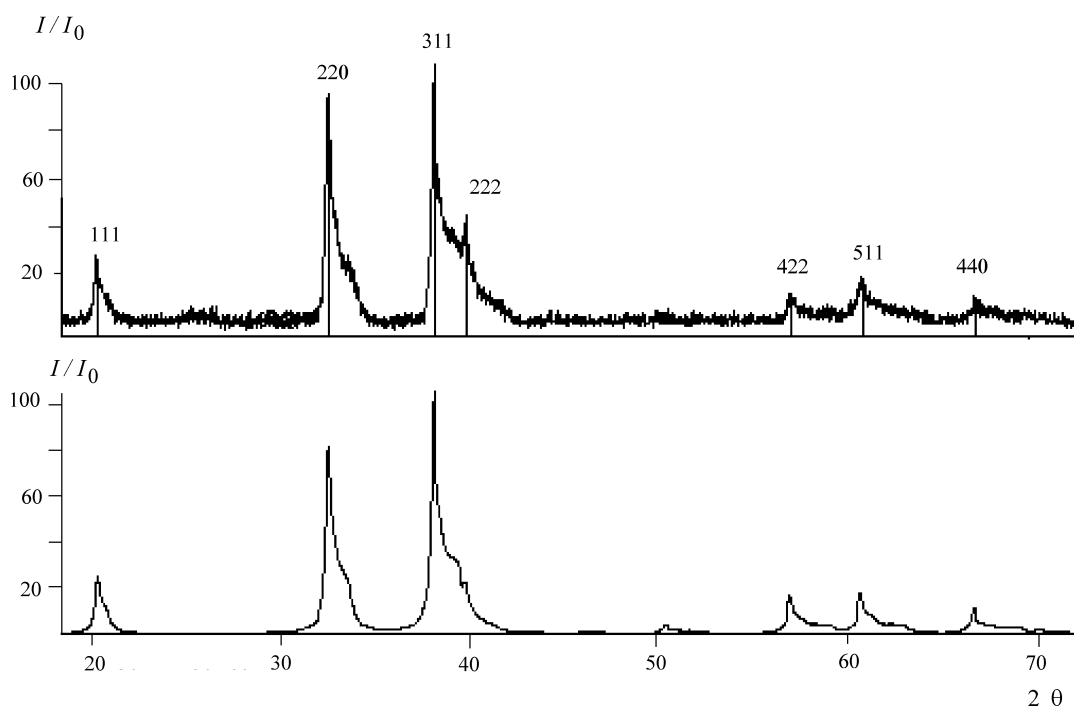


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная дифрактограмма YbNi_2H_x

Гидрид на основе YbNi_2 стабилен и при комнатной температуре водород не выделяет. Результаты рентгенографического исследования гидрида приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Как видно из полученных данных, абсорбция водорода ИМС не приводит к изменению структурного типа металлической матрицы. Однако на рентгенограмме (рис. 2) наблюдается асимметричность пиков со спадом интенсивности, особенно заметным для отражений 220 и 311. Можно

предположить, что в условиях нашего эксперимента был синтезирован образец, содержащий фракции гидрида YbNi_2H_x с различным содержанием водорода. Как уже отмечалось, при других условиях реакция YbNi_2 с водородом сопровождается диспропорционированием металлической матрицы [5]. В связи с этим теоретический расчет по структурным данным рентгенограммы, представленной на рис. 2, проводили из предположения, что соотношение $\text{H/ИМС} = 2,8$ является интегральным

Т а б л и ц а 1

Результаты индирования дифрактограммы YbNi_2

θ	$d, \text{ \AA}$	$1/d^2$ (расч)	$1/d^2$ (эксп)	$I_{\text{отн}}$	h	k	l
10,80	4,1093	0,0592	0,0595	20	1	1	1
17,87	2,5108	0,1586	0,1588	78	2	2	0
21,10	2,1398	0,2184	0,2183	100	3	1	1
22,08	2,0491	0,2382	0,2382	14	2	2	2
28,24	1,6281	0,3772	0,3771	3	3	3	1
32,14	1,4478	0,4771	0,4763	19	4	2	2
34,36	1,3648	0,5368	0,5359	21	5	1	1
37,91	1,2537	0,6362	0,6351	12	4	4	0
39,99	1,1985	0,6962	0,6947	1	5	3	1

Т а б л и ц а 2

Результаты индирования рентгенограммы YbNi_2H_x

θ	$d, \text{ \AA}$	$1/d^2$ (эксп)	$1/d^2$ (расч)	$I_{\text{отн}}$	h	k	l
9,91	4,4765	0,0499	0,0500	20	1	1	1
16,33	2,7400	0,1332	0,1334	75	2	2	0
19,25	2,3363	0,1832	0,1835	100	3	1	1
20,12	2,2390	0,1995	0,2001	14	2	2	2
29,16	1,5809	0,4001	0,4003	5	4	2	2
31,12	1,4905	0,4501	0,4503	7	5	1	1
34,27	1,3678	0,5345	0,5337	5	4	4	0

значением и не характеризует дискретный состав гидрида. В теоретическом расчете было проведено суммирование рентгенограмм с постепенным уменьшением периода решетки и интенсивностей рефлексов. Как показано на рис. 2, в этом случае экспериментальные и расчетные данные достаточно хорошо согласуются. Необходимо отметить, что фаза с максимальным содержанием водорода, а соответственно, и с максимальным периодом решетки вносит основной вклад в интенсивность отражений на рентгенограмме. Параметр кубической ячейки гидридной фазы ($a = 7,743(2)$) \AA рассчитан по положению максимумов рефлексов (табл. 2). Достаточно обоснованно можно утверждать, что соотношение Н/ИМС в этой фазе несколько превышает значение 2,8. Образование гидрида YbNi_2H_x сопровождается увеличением объема элементарной ячейки на 30%, что связано с соответствующими изменениями расстояний между атомами металлов. Величины этих изменений приведены в табл. 3.

Сравнение полученного значения увеличения объема решетки с литературными данными показало, что оно согласуется с соответствующим увеличением объема решетки других ИМС RNi_2 при образовании гидридов.

Т а б л и ц а 3

Изменение значений межатомных расстояний в YbNi_2 при образовании гидрида (\AA)

М М	YbNi_2	$\text{YbNi}_2\text{H}_{2,8}$
Ni Yb	2,937	3,214
Ni Ni	2,500	2,740
Yb Yb	3,070	3,350

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов К.Н., Бурнашева В.В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1977. **18**. С. 618.
2. Бурнашева В.В., Иванов А.В., Семенов К.Н. // Неорган. матер. 1978. **14**. С. 1302.
3. Бурнашева В.В., Яртысь В.А., Иванов А.В., Семенов К.Н. // Журн. неорган. хим. 1979. **24**. С. 2038.
4. Вол А.Е., Каган И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. М., 1976. С. 655.
5. Ensslen K., Bucher E., Oesterricher U. // J. Les.-Com. Met. 1983. **92**. P. 343.