

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. І. ФРАНКА

На правах рукопису

ПАВЛЕНКО
Віктор Віталійович

УДК 546.3-19'11

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ГІДРИДІВ
ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК
 $R_3Ni_6X_2$ (X — Al, Ga, Si)

(02.00.01 — Неорганічна хімія)

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук



00778629 (\$)

Робота виконана у Фізико-Механічному інституті

ім. Г.В.Карпенка НАН України

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

доктор хімічних наук,

старший науковий співробітник

В.А.Яртись

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук,

професор

В.В.Кузьма

(Львівський державний університет ім. І.Франка)

кандидат технічних наук,

старший науковий співробітник

Ю.Ф.Шмалько

(Інститут проблем машинобудування, м. Харків)

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ:

Львівський науково-дослідний інститут матеріалів

НВО "Карат"

Захист відбудеться "21" червня 1994 р. о 15³⁰ год.

на засіданні Спеціалізованої ради Д.04.04.03. по хімічних науках у Львівському державному університеті ім. І.Франка за адресов: 290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. №2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського державного університету (вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий "20" травня 1994 р.Вчений секретар
Спеціалізованої ради
кандидат хімічних наук

І.Р.Мокра

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми.

Енергетична криза та проблема захисту навколишнього середовища від забруднення й негативних незворотних змін стимулювали зростання інтересу до можливостей використання водню у якості екологічно чистого джерела енергії. Суттєве значення для розвитку водневої енергетики має проблема акумулювання водню, тобто створення матеріалів, які б зворотно взаємодіяли з ним. Найбільш ефективним та перспективним у цій галузі є використання поліметалічних композицій (інтерметалічних сполук і сплавів).

Застосування металогідридів, однак, не набуло ще широкого розмаху. Часто капіталомісткість та незадовільність притаманних їм воденьсорбційних характеристик (порівняно низька воднева ємність, складність активації, невідповідність прикладним вимогам рівноважних тисків дисоціації гідридних фаз) ставлять на перешкоді більш широкому їх впровадженню. З цих причин особливої актуальності набуває проблема пошуку більш ефективних ІМС - поглиначів водню, а в ширшому розумінні - вивчення можливостей покращення сорбційних властивостей воденьакумулюючих сплавів. Перспективні напрямки таких досліджень пов'язані в значній мірі з виявленням нових закономірностей гідридоутворення та розробкою методів синтезу ІМС із бажаними характеристиками.

Ефективний вплив на гідридоутворюючі властивості інтерметалідів може бути здійснений шляхом введення до їх структур атомів неперехідних елементів. Так, LaNi_5 - основа більшості сучасних акумуляторів водню - застосовується у вигляді модифікованого алюмінієм сплаву. Розробка сорбентів водню, що містять у своєму складі атоми р-елементів, вимагає додаткових знань про їх вплив на спорідненість ІМС до водню.

Дана робота, базуючись на експериментальному дослідженні систем ІМС - H_2 та структурних особливостей гідридних фаз, має на меті виявити закономірності впливу р-елементів Al , Ga та Si на воденьсорбційні властивості ІМС.

Робота виконувалась у лабораторії гідридого матеріалознавства прецизійних сплавів Фізико-Механічного інституту НАН України та на кафедрі неорганічної хімії Львівського держуніверситету з 1990 по 1993 рр. Автор роботи висловлює подяку зав. каф. неорган. хімії проф. О.І.Бодак за продуктивні консультації та підтримку.

Мета роботи.

1. Дослідити вплив природи неперехідного елемента в воденьсорбційні властивості ІМС $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$).
2. Шляхом заміщення деякої кількості одного неперехідного елемента на інший в структурах типу Ca_3Ag_3 досягти складів ІМС з оптимальними воденьсорбційними характеристиками.
3. На основі аналізу структури та нейтронографічного дослідження дейтеридних фаз виявити закономірності розподілу атомів водню в пустотах металічної матриці.

Наукова новизна.

В роботі вперше отримано наступні результати:

- на основі аналізу структури типу $Ce_3Ni_6Si_2$ виділено види пустот, сприятливі для втілення водневих атомів;
- синтезовано інтерметалічні сполуки $Sm_3Ni_6Al_2$ та $Ho_3Ni_6Al_2$, для першої з них уточнено структуру;
- досліджена взаємодія з воднем ІМС $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$) та $R_3Ni_6(Al, Ga)_2$, що кристалізуються в структурному типі $Ca_3Ag_3(Ce_3Ni_6Si_2)$, а також інтерметалічних фаз $RNi_{3-x}(Al, Ga)_x$ (структурний тип $CeNi_3$). Синтезовано 34 гідридні фази, досліджено їх кристалографічні характеристики, для більшості з них визначено термічну стабільність;
- методом порошкової нейтронографії встановлено розподіл водневих (D) атомів у структурах дейтеридів $Tb_3Ni_6Al_2D_x$ з різним вмістом дейтерів ($x = 0,3; 0,5; 6,5$); описано та пояснено концентраційний перерозподіл атомів D у пустотах структури.

Практична значимість.

1. Запропоновано нові поглиначі водню тиску $\sim 0,1$ МПа на основі алюмінійвмісних ІМС зі структуров типу $Ce_3Ni_6Si_2$ (Ca_3Ag_3).
2. Розроблено спосіб оптимізації воденьсорбційних характеристик інтерметалідів шляхом часткового заміщення в їх складі одного неперехідного елемента на інший.
3. Виявлено залежність спорідненості ІМС до водню від природи неперехідного елемента.

Апробація роботи.

Матеріали дисертаційної роботи були представлені та обговорені на V Всесовній конференції по хімії гідридів (Душанбе, 1991), VI нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів, 1992), I Міжнародному семінарі

"Металл - водень - 92" (Донецьк, 1992) та Міжнародному симпозіумі з систем метал - водень (Упсала, Швеція, 1992).

Публікації.

По матеріалах дисертації опубліковано 10 наукових робіт, в тому числі 5 статей та 5 тез доповідей.

Структура та об'єм роботи.

Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Об'єм роботи складає 160 сторінок друкованого тексту, в числі яких міститься 44 таблиці, 32 рисунки, 122 найменування в списку літератури.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність наукових розробок з метою створення ІМС з покращеними воденьсорбційними властивостями.

У розділі I. "Літературний огляд" проведено аналіз літературних даних, що стосуються взаємодії з воднем та властивостей гібридних фаз ІМС на основі рідкісноземельного (R) та перехідного (T) металів складів RT_x ($x = 2; 3; 5$) та відповідних інтерметалідів, модифікованих атомами p-елементів, а також стабілізованих киснем фаз $R_3Fe_8O_x$; розглянуто основні закономірності заповнення атомами водню порожніх металічної матриці; подано літературні дані про існування сполук $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$; тип структури $Ce_3Ni_6Si_2$). В заключній частині розділу підведено підсумки проведеного огляду та сформульовано мету роботи.

У розділі II. "Методика теоретичних розрахунків та експерименту" викладені методики аналізу структур, приготування зразків, рентгено- та нейтронографічного дослідження ІМС та гібридних фаз, а також вивчення воденьсорбційних властивостей ІМС.

Розрахунок розмірів наявних у структурах порожніх сфер проводили з використанням моделі жорстких сфер. Значення атомних радіусів металів розраховували з найменших віддалей "метал - метал" у кристалічній структурі ($r_{эф.}$) або використовували величини радіусів r_{12} 12-координованих атомів (у випадку $r_{эф.} > r_{12}$). Розрахунки здійснювались на ПК IBM PC/AT із застосуванням програми, складеної автором роботи.

Вихідні зразки готувалися з металів високої чистоти шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі по стандартній мето-

диці. Отримані сплави відпалювали в кварцових ампулах в електропечі при температурах, що відповідали описаним в літературі; тривалість термообробки становила 400 або 900 год.

Рентгенівський аналіз зразків здійснювався порошковим методом на дифрактометрах ДРОН-2.0, ДРОН-3.0 та ДРОН-3М. Нейтронogramи дейтеридів були записані на нейтронному спектрометрі ($\lambda = 0,1085$ нм) Інституту ядерної фізики АН Узбекистану. Розрахунки структурних характеристик зразків проводились з використанням пакету програм CSD на ПК IBM PC/AT. Абсолютна похибка визначення періоду a кубічних ґраток не перевищувала 0,0003 нм, періодів a та c гексагональних ґраток - 0,001 та 0,009 нм відповідно.

Дослідження воденьсорбційних властивостей ІМС проводили на установці, описаній в тексті дисертації. Зразок вихідного сплаву, поміщений в автоклав, дегазували при 573 К у динамічному вакуумі протягом 1 год, після чого охолоджували до кімнатної температури. Поглинання водню, що подавався в автоклав, реєструвалось за показами вакуумметра (манометра). При зменшенні тиску в системі до рівноважного, додавали водень до тиску синтезу.

Термодесорбцію водню досліджували шляхом вакуумування гідридів у температурному інтервалі 293 - 873 К з кроком 50 К до досягнення стану рівноваги при кожній температурі. Зйомку ізотерм проводили в квазірівноважних умовах з кроком зміни тиску $\sim 0,02 - 0,4$ МПа в залежності від P_{H_2} в системі. Дослідження гідридів ІМС методом ДТА здійснювали на дериватографі Q-1000 в температурному інтервалі 295 - 773 К в атмосфері аргону.

Вміст водню в синтезованих та (частково) розкладених гідридах визначали об'ємно-манометричним методом, а для ряду зразків додатково - методом хімічного аналізу. Обробка результатів досліджень сорбції (десорбції) водню здійснювалась на ПК. Абсолютна похибка визначення вмісту водню в гідридах не перевищувала 0,03 мас.% Н.

У розділі III. "Результати та обговорення" викладено результати аналізу структури типу $Ce_3Ni_6Si_2$, дослідження воденьсорбційних характеристик ІМС $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$), $R_3Ni_6(Al, Ga)_2$, $RNi_{3-x}(Al, Ga)_x$, та нейтронграфічного вивчення структур дейтеридів $Tb_3Ni_6Al_2D_x$, а також проведено їх обговорення. В заключній частині розділу обговорено причини відмінностей у спорідненості до водню зв'язаних ІМС.

Аналіз структури типу $\text{Ce}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$

При відборі пустот, здатних включати в себе водневі атоми, приймалися до уваги фактори спорідненості до водню металічного оточення пустоти та геометричні фактори.

Аналіз структури типу $\text{Ce}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$ (пр.гр. $I\bar{m}3m$) проводився на прикладі інтерметаліду $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2$. У якості ймовірних місць локалізації атомів водню було виділено сім видів пустот (рис.1, табл.1): октаедричні $[\text{Tb}_6]$ та $[\text{Tb}_2\text{Ni}_4]$ і тетраедричні $[\text{Tb}_3\text{Al}]$, $[\text{Tb}_2\text{Ni}_2]$, $[\text{Tb}_2\text{NiAl}]$, $[\text{TbNi}_3]$ та $[\text{Ni}_4]$. Пустоти аналізувались у вигляді їх груп - кластерів. Перший з них (рис.2) містить одну октапустоту $[\text{Tb}_6]$, побудовані на кожній з її трикутних граней тетраедричні пустоти $[\text{Tb}_3\text{Al}]$ (вісім на кластер), а також двадцять чотири пустоти $[\text{Tb}_2\text{NiAl}]$. Кластер другого виду складається з октапустоти $[\text{Tb}_2\text{Ni}_4]$ (4 $[\text{Tb}_2\text{Ni}_2]$), з'єднаної з вісьмома тетраедричними пустотами $[\text{TbNi}_3]$. Пустоти $[\text{Ni}_4]$ сполучають сусідні кластери другого виду в неперервний тунель вздовж однієї з кристалографічних осей (рис.3).

Оцінка можливості одночасного заповнення пустот структури проводилась із урахуванням мінімально можливої відстані "водень - водень" ($\sim 0,21$ нм) та ефекту блокування заповнення пустот, що мають спільну грань. Розподіл атомів водню в структурі розглядався як такий, що має місце незалежно у кожному з кластерів. Були запропоновані наступні моделі заповнення атомами H пустот у структурі ІМС $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2$:

$$\text{I. } 4,0 \text{ H в } [\text{Tb}_3\text{Al}] + 1,5 \text{ H в } [\text{Tb}_2\text{Ni}_4] + 3,0 \text{ H в } [\text{Ni}_4] = 8,5 \text{ H/ф.од.}$$

$$\text{II. } 4,0 \text{ H в } [\text{Tb}_3\text{Al}] + 6,0 \text{ H в } [\text{TbNi}_3] = 10,0 \text{ H/ф.од.}$$

$$\text{III. } 0,5 \text{ H в } [\text{Tb}_6] + 6,0 \text{ H в } [\text{Tb}_2\text{NiAl}] + 1,5 \text{ H в } [\text{Tb}_2\text{Ni}_4] + \\ + 3,0 \text{ H в } [\text{Ni}_4] = 11,0 \text{ H/ф.од.}$$

$$\text{IV. } 0,5 \text{ H в } [\text{Tb}_6] + 6,0 \text{ H в } [\text{Tb}_2\text{NiAl}] + 6,0 \text{ H в } [\text{TbNi}_3] = \\ = 12,5 \text{ H/ф.од.}$$

В рядах структур $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2 - \text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Ga}_2 - \text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$ має місце зменшення радіусів більшості однотипних пустот, пов'язане зі зменшенням періодів а елементарних комірок інтерметалідів. Цій тенденції не підпорядковуються пустоти $[\text{Tb}_3\text{X}]$ та $[\text{Tb}_2\text{NiX}]$ (X - Al, Ga, Si) внаслідок пропорційності величин а та атомних радіусів неперехідних елементів.

Відмічено наступні особливості структури типу $\text{Ce}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$: наявність незвично великих за розмірами октапустот $[\text{Tb}_6]$;

Таблиця 1. Характеристика пустот у структурі $Tb_3Ni_6Al_2$

Пустота	ПСТ	Координати пустоти			Радіус, нм	Оточення
		X	Y	Z		
[Tb_6]	2a	0	0	0	0,071	8(Tb_3Al)
[Tb_3Al]	16f	0,365	0,365	0,365	0,035	1(Tb_6), 3(Tb_2NiAl)
[Tb_2NiAl]	48k	0,437	0,284	0,284	0,030	1(Tb_3Al), 1(Tb_2NiAl), 2($TbNi_2Al$)
[Tb_2Ni_4]	6b	1/2	0	1/2	0,020	8($TbNi_3$)
[Tb_2Ni_2]	24g	0	0,104	1/2	0,038	2(Tb_2Ni_2), 2($TbNi_3$)
[$TbNi_3$]	48j	0	0,438	0,148	0,037	1(Tb_2Ni_4), 2($TbNi_2Al$), 1(Ni_4)
[Ni_4]	12d	1/2	0	1/4	0,043	4($TbNi_3$)

наявність віддалей $Ni - Ni$, які значно перевищують подвоєний атомний радіус нікелю, що спричиняє суттєве збільшення розміру пустот [Ni_4] у порівнянні з іншими структурами; присутність тунелів з пустот вдовж кристалографічних осей.

На основі проведеного аналізу зроблено висновок про потенційну сприйнятливість структури типу $Ce_3Ni_6Si_2$ до втілення в неї водневих атомів.

Системи $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$) - H_2

Зразки ІМС $R_3Ni_6Si_2$ ($R - Tb, Ho, Er$), $Tb_3Ni_6Ga_2$ та $R_3Ni_6Al_2$ ($R - Y, Sm, Gd, Tb, Dy$) (структурний тип $Ce_3Ni_6Si_2$) були отримані з використанням описаних у літературі методик. Для синтезу ІМС $Er_3Ni_6Al_2$ та $Ho_3Ni_6Al_2$ вимагався більш тривалий відпал. Структурні параметри отриманих ІМС приведені в табл.2.

Інтерметаліди $Sm_3Ni_6Al_2$ та $Ho_3Ni_6Al_2$ були синтезовані в ході даної роботи вперше. Рентгенографічне дослідження вказало на їх ізоструктурність з відомими ІМС $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$). Уточнення структури інтерметаліду $Sm_3Ni_6Al_2$ (R -фактор 3,97 %) виявило наявність статистичного розподілу атомів Al та Ni по позиціях 24h і 8c (структура належить до типу Ca_3Ag_8). Висновок про належність інтерметаліду $Ho_3Ni_6Al_2$ до структурного типу $Ce_3Ni_6Si_2$ (Ca_3Ag_8) зроблений на основі хорошої узгодженості між експериментальною та розрахованою дифрактограмами.

Дослідження систем $R_3Ni_6X_2 - H_2$ вказало на те, що Al -, Ga -

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики ІМС $R_3Ni_6X_2$
($X - Al, Ga, Si$) та гідридних фаз на їх основі

Сполука	H, мас. %	a , літ, нм	a^* , нм	$\Delta V/V_0, \%$	$\Delta V/ст.Н^* \cdot 10^3, нм^3$
$Tb_3Ni_6Si_2$		0,8801	0,8800		
$Tb_3Ni_6Si_2H_{2.8}$	0,32		(0,8796)	-	-
$Ho_3Ni_6Si_2$		0,8742	0,8716		
$Ho_3Ni_6Si_2H_{1.8}$	0,20		(0,8732)	-	-
$Er_3Ni_6Si_2$		0,8725	0,8753		
$Er_3Ni_6Si_2H_{0.7}$	0,07		(0,8740)	-	-
$Tb_3Ni_6Ga_2$		0,8894	0,8915		
$Tb_3Ni_6Ga_2H_{6.9}$	0,71		(0,8914)	-	-
$Y_3Ni_6Al_2$		0,894	0,8915		
$Y_3Ni_6Al_2H_{9.0}$	1,33		0,9131	5,92	1,47
$Sm_3Ni_6Al_2$		7	0,9006		
$Sm_3Ni_6Al_2H_{8.5}$	0,98		0,9225	6,06	1,61
$Gd_3Ni_6Al_2$		0,884	0,8974		
$Gd_3Ni_6Al_2H_{8.6}$	0,97		0,9157	5,02	1,31
$Tb_3Ni_6Al_2$		0,891	0,8914		
$Tb_3Ni_6Al_2H_{8.4}$	0,94		0,9064	3,54	0,94
$Dy_3Ni_6Al_2$		0,891	0,8918		
$Dy_3Ni_6Al_2H_{8.6}$	0,96		0,9101	5,00	1,29
$Ho_3Ni_6Al_2$		-	0,8888		
$Ho_3Ni_6Al_2H_{7.5}$	0,83		0,9085	5,37	1,59
$Er_3Ni_6Al_2$		0,888	0,8860		
$Er_3Ni_6Al_2H_{7.0}$	0,77		0,9065	5,58	1,76

* Середня похибка визначення періоду a не перевищувала 0,0002 нм.
В дужках подані значення a продуктів розкладу гідридів на повітрі.

та Si-вмісним сполукам властиве різна інтенсивність процесів гідридоутворення.

ІМС $R_3Ni_6Al_2$ після незначного індукційного періоду активно взаємодіють з воднем при його тиску 0,1 МПа, утворюючи протягом 20 - 30 хв. насичені гідриди (табл.2). Масовий вміст водню в них знаходиться в інтервалі 0,8 - 1,3 мас.% H. Зі зростанням порядкового номера РЗМ у складі інтерметалідів має місце поступове зменшення їх сорбційної ємності. Наводнення супроводжується ізо-

трошним розширенням кубічної ґратки вихідних інтерметалідів на 5 - 6 %, яке в перерахунку на сорбований атом водню складає $(1,3 - 1,8) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ (табл.2). Незначність об'ємних ефектів пов'язана, очевидно, з наявністю у структурах значної кількості великих за розмірами пор (див. табл.1).

Дещо пасивнішим до водню виявляється інтерметалід $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Ga}_2$: гідридоутворення у його випадку характеризується більшою тривалістю індукційного періоду та власне реакції. Нестійкість на повітрі гідридної фази $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Ga}_2\text{H}_{6,9}$ (0,71 мас.% H) не дозволила дослідити її кристалографічні характеристики.

Гідриди на основі ІМС $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$ зі співвідношенням $\text{H}/\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2 < 3$ були отримані при тиску синтезу $p_{\text{H}_2} = 0,7 \text{ МПа}$, причому стан рівноваги досягався за ~ 1 добу з початку гідрування. Одержані гідридні фази розкладаються з виділенням водню при зменшенні його тиску від тиску синтезу до атмосферного.

Дослідження термостабільності гідридів показало, що $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Ga}_2\text{H}_{6,9}$ розкладається майже повністю при вакуумуванні при кімнатній температурі. Гідридні фази $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{H}_x$ виділяють водень у вакуумі в температурному інтервалі 290 - 570 К, причому найбільша інтенсивність процесу має місце при 370 - 520 К (рис.4) Кількість залишкового водню у зразках, вакуумованих при 570 К становить $\sim 0,1$ мас.% (гідрогеноліз ІМС не спостерігається). Термостабільність даних гідридів зменшується із зростанням атомного номера РЗМ.

Рівень стабільності гідридів на основі ІМС $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2$, визначений в ході ДТА, на $\sim 20 - 50 \text{ К}$ перевищує відповідні дані вакуумного терморозкладу. Це явище пов'язане, ймовірно, з отруєнням поверхні металогідридів слідами повітря при їх перевантаженні для ДТА-дослідження.

Дослідження ізотермічних рівноваг в системі $\text{Y}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2 - \text{H}_2$ при 475 К вказало на відсутність горизонтального плато тиску на ізотермі десорбції, що свідчить про існування в ній безперервного ряду твердих розчинів водню в інтерметалічній фазі.

Рівноважні тиски дисоціації гідридів Al-, Ga- та Si-вмісних ІМС було оцінено як $< 0,1$, $\sim 0,1$ та $> 0,1 \text{ МПа}$ відповідно.

У рядах $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2 - \text{R}_3\text{Ni}_6\text{Ga}_2 - \text{R}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$ має місце зменшення спорідненості інтерметалідів до водню (рис.5). ІМС $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2$ можуть бути запропоновані для використання як зворотньодіючі поглиначі водню тиску $\sim 0,1 \text{ МПа}$. Однак низькі рівноважні тиски дисоці-

ації утворюваних ними гідридів стаєть на перешкодї їх викорис-
тання у вказанїї якостї. Для зниження стабільности гідридних фе
 $R_3Ni_6Al_2H_x$ було вирішено провести заміщення в складї ІМС R_3Ni_6Al
частини атомів Al на атоми Ga.

Воденьсорбційні властивості сплавів складу $R_3Ni_6(Al,Ga)_2$

Рентгенографічне дослідження зразків показало, що основної
складовою сплавів R_3Ni_6AlGa ($R - Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$),
 $R_3Ni_6Al_{1,33}Ga_{0,67}$ та $R_3Ni_6Al_{0,67}Ga_{1,33}$ ($R - Y, Tb$) є інтерме-
талічна фаза зі структурою типу Ca_3Ag_8 . Окрім того вказані сплави
містили деяку кількість домішкової фази складу $RNi_{3-x}(Al,Ga)_x$
(структура типу $CeNi_3$). Ця фаза у якості єдиної складової була
виявлена у випадку сплавів R_3Ni_6AlGa ($R - Pr, Nd, Er$). Періоди
граток отриманих інтерметалічних фаз подані в табл.3 та 4.

Дегазовані сплави стехіометричного складу $R_3Ni_6(Al,Ga)_2$
після незначного індукційного періоду активно поглинають водень
при його тиску 0,1 МПа і за 20 - 30 хв. формують насичені гідриди
з масовим вмістом водню 0,6 - 0,8 мас.% (табл.3). У рядах ІМС із
різним співвідношенням Al та Ga $R_3Ni_6Al_{1,33}Ga_{0,67} - R_3Ni_6AlGa -$
 $R_3Ni_6Al_{0,67}Ga_{1,33}$ ($R - Y, Tb$) має місце поступове зниження
сорбційної ємності. Фази $RNi_{3-x}(Al,Ga)_x$ ($R - Pr, Nd$) поглинають
1,19 та 1,04 мас. % H відповідно, в той час як Er-вмісна ІМС не
взаємодіє з воднем тиску 0,1 МПа.

Гідридоутворення спричиняє зростання елементарних об'ємів
структур типу Ca_3Ag_8 на 5,1-7,4 % (табл.3) подібно до того, що
мало місце у випадку алмінідів. Відповідні об'ємні ефекти у
фазах $RNi_{3-x}(Al,Ga)_x$ (близьке до ізотропного розширення гексаго-
нальних граток) описані в табл.4. У випадку $YNi_{3-x}(Al_{0,5}Ga_{0,5})_x$
спостерігалось утворення двох гідридних фаз.

Дослідження термостабільности отриманих гідридів методом
вакуумування показало, що їх розклад відбувається в інтервалі
температур 290 - 570 К, причому 2/3-3/4 сорбованого водню
виділяється до 370 К. Зниження стабільности гідридних фаз
 $R_3Ni_6(Al,Ga)_2H_x$ відбувається при збільшенні вмісту галію в складї
інтерметалідів та зростанні порядкового номера РЗМ. У продуктах
терморозкладу, які зберігають вихідний тип структури, було
знайдено 0,1-0,2 мас.% залишкового водню.

Дослідження алімогалідів (на прикладі сплаву складу

Таблиця 3. Кристалографічні характеристики фаз $R_3Ni_6(Al,Ga)_2$ та їх гідридів

Сполука	Н, мас. %	$\alpha_{IMC}, \text{нм}$	$\alpha_{Гідр}, \text{нм}$	$\Delta\alpha/\alpha_0, \%$	$\Delta V/V_0, \%$
$Y_3Ni_6Al_{1.33}Ga_{0.67}$	0,95	0,8915(2)	0,9096(2)	2,03	6,2
Y_3Ni_6AlGa	0,96	0,8915(2)	0,9102(2)	2,10	6,3
$Y_3Ni_6Al_{0.67}Ga_{1.33}$	0,80	0,8902(2)	0,9084(2)	2,05	6,3
Sm_3Ni_6AlGa	0,84	0,8994(2)	0,9172(2)	1,98	6,1
Gd_3Ni_6AlGa	0,59	0,8945(1)	0,9138(1)	2,16	6,6 [⊙]
$Tb_3Ni_6Al_{1.33}Ga_{0.67}$	0,72	0,8898(3)	0,9051(3)	1,72	5,2
Tb_3Ni_6AlGa	0,67	0,8899(3)	0,9047(3)	1,66	5,1
$Tb_3Ni_6Al_{0.67}Ga_{1.33}$	0,65	0,8916(1)	0,9083(2)	1,87	5,7
Dy_3Ni_6AlGa	0,70	0,8889(2)	0,9065(3)	1,98	6,1
Ho_3Ni_6AlGa	0,63	0,8873(2)	0,9029(2)	1,76	5,4

Таблиця 4. Кристалографічні характеристики фаз $RNi_{3-x}(Al,Ga)_x$ та їх гідридів

Сполука*	$\alpha_{IMC}, \text{нм}$	$c_{IMC}, \text{нм}$	$\alpha_{Гідр}, \text{нм}$	$c_{Гідр}, \text{нм}$	$\Delta\alpha/\alpha_0, \%$	$\Delta c/c_0, \%$	$\Delta V/V_0, \%$
$YNi_{3-x}T1_x$	0,503(1)	1,637(9)	0,5116(8)	1,653(2)	1,71	0,98	4,5
$YNi_{3-x}T2_x$	0,5025(6)	1,635(1)	0,5124(4)	1,651(1)	1,97	0,98	5,0
			0,5329(3)	1,650(2)	6,09	0,92	13,6
$YNi_{3-x}T3_x$	0,503(1)	1,637(9)	0,5116(3)	1,650(2)	1,71	0,79	4,3
$PrNi_{3-x}T2_x$	0,507(1)	1,594(9)	0,5227(3)	1,666(1)	3,10	4,52	11,1
$NdNi_{3-x}T2_x$	0,5025(4)	1,623(3)	0,5212(2)	1,665(1)	3,52	2,40	10,2
$SmNi_{3-x}T2_x$	0,5027(3)	1,628(1)	0,5180(3)	1,663(2)	3,04	2,15	8,5
$GdNi_{3-x}T2_x$	0,5054(6)	1,602(1)	0,5156(2)	1,661(1)	2,02	3,68	7,9
$TbNi_{3-x}T1_x$	0,5137(8)	1,5945(8)	0,5262(8)	1,666(5)	2,43	4,48	9,6
$TbNi_{3-x}T2_x$	0,5079(7)	1,601(1)	0,5271(7)	1,674(6)	3,78	4,36	12,6
$TbNi_{3-x}T3_x$	0,5078(8)	1,635(9)	0,5359(8)	1,654(6)	5,53	1,16	12,7
$DyNi_{3-x}T2_x$	0,5126(4)	1,592(2)	0,5286(6)	1,672(6)	3,12	4,83	11,5
$HoNi_{3-x}T2_x$	0,5065(6)	1,603(3)	0,5216(2)	1,6723(8)	2,98	4,32	10,6
$ErNi_{3-x}T2_x$	0,4931(2)	1,6106(8)	---	---	---	---	---

* $T1=(Al_{0.67}Ga_{0.33})$; $T2=(Al_{0.50}Ga_{0.50})$; $T3=(Al_{0.33}Ga_{0.67})$.

$\text{Sm}_3\text{Ni}_6\text{AlGa}$) в умовах повторювання процесів сорбції - десорбції водню виявило поступове зменшення сорбційної ємності зразка та ріст незворотно поглинутої долі водню з кожним наступним циклом, що, однак, не супроводжується гідрогенолізом.

Введення атомів Ga до структур інтерметалідів $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2$ до складу $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{AlGa}$, а також в рядах сполук $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Al}_{1,33}\text{Ga}_{0,67}$ - $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{AlGa}$ - $\text{R}_3\text{Ni}_6\text{Al}_{0,67}\text{Ga}_{1,33}$ спричиняє підвищення рівноважних тисків дисоціації утворених гідридів (їх розклад в умовах вакууму спостерігається при температурах на $\sim 50-100$ К нижчих, ніж у випадку відповідних алюмінідів) та незначного зменшення сорбційної ємності ІМС (на 0,2-0,3 мас. % Н). До негативних змін у воденьсорбційних характеристиках ІМС, викликаних вказаним заміщенням, слід віднести зменшення зворотної сорбційної ємності сплавів у режимі циклювання.

Нейтронграфічне дослідження дейтеридів $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_x$ ($x=0,3; 0,5; 6,5$)

Дейтерид $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_{6,5}$ був синтезований при $p_{\text{D}_2} = 0,1$ МПа. Фази $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_x$ ($x = 0,3; 0,5$) були отримані при термодесорбції дейтерію з $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_{6,5}$.

Уточнення структури дейтериду $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_{6,5}$ вказало на те, що розподіл атомів Ni та Al має статистичний характер (0,9 атомів Ni на елементарну комірку і така ж кількість атомів Al перебувають у "чужих" позиціях).

Було встановлено, що в кристалічній ґратці $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_{6,5}$ атоми D займають пустоти трьох видів: $[\text{Tb}_3\text{Al}]$, $[\text{TbNi}_3]$ та $[\text{Ni}_4]$. У випадку нижчих дейтеридів $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_x$ ($x = 0,3; 0,5$) частково заповненими виявляються пустоти $[\text{Tb}_6]$ та $[\text{TbNi}_3]$ (табл.5, рис.6). Найкоротші віддалі M - D у структурах дейтеридів складають $d_{\text{Tb-D}} = 0,218 - 0,220$ нм, $d_{\text{Ni-D}} = 0,159 - 0,170$ нм та $d_{\text{Al-D}} = 0,189$ нм.

Особливості локалізації атомів дейтерію в пустотах металічної матриці розглядалися окремо в кожному з кластерів.

В кластері першого виду (рис.2) при зменшенні вмісту дейтерію у металічній матриці від 6,5 до 0,5 та 0,3 ат.Д/ф.од. має місце його перерозподіл: атоми D, які лишаються у структурі дейтериду в процесі дегідрування, мігрують з тетраедричних пустот $[\text{Tb}_3\text{Al}]$ у центри кластерів - октаедричні пустоти $[\text{Tb}_6]$.

У випадку тунеля з пустот (рис.3) відмічено несподівано високий ступінь заповнення пустот $[\text{Ni}_4]$ у структурі $\text{Tb}_3\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{D}_{6,6}$

Таблиця 5. Координати атомів у структурах $Tb_3Ni_6Al_2D_x$
($x=0,3$ (I), $0,5$ (II), $6,5$ (III))

	Гідрид (I)	Пустоти, ступінь заповн.	Гідрид (II)	Пустоти, ступінь заповн.	Гідрид (III)	Пустоти, ступінь заповн.
a , нм	0,89298(7)		0,89413(9)		0,9064(2)	
x_{Tb} *	0,290(1)		0,292(1)		0,293(1)	
x_{Ni}	0,671(1)		0,665(1)		0,666(1)	
$[Tb_6]$	$\begin{cases} x & 0 \\ y & 0 \\ z & 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 2a \\ 0,175(1) \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 2a \\ 0,147(1) \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 2a \\ 0 \end{cases}$
$[Tb_4]$	$\begin{cases} x & 0 \\ y & 0,090(1) \\ z & y \end{cases}$	$\begin{cases} 24h \\ 0,009(1) \end{cases}$				
$[Tb_3Al]$	$\begin{cases} x & 0,132(1) \\ y & x \\ z & x \end{cases}$	$\begin{cases} 16f \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,131(1) \\ x \\ x \end{cases}$	$\begin{cases} 16f \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,130(1) \\ x \\ x \end{cases}$	$\begin{cases} 16f \\ 0,919 \end{cases}$
$[TbNi_3]$	$\begin{cases} x & 0 \\ y & 0,437(1) \\ z & 0,188(1) \end{cases}$	$\begin{cases} 48f \\ 0,016(3) \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,437(1) \\ 0,189(1) \end{cases}$	$\begin{cases} 48f \\ 0,036(3) \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,443(1) \\ 0,188(1) \end{cases}$	$\begin{cases} 48f \\ 0,184(3) \end{cases}$
$[Ni_4]$	$\begin{cases} x & 1/4 \\ y & 1/2 \\ z & 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 12d \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1/4 \\ 1/2 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 12d \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1/4 \\ 1/2 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 12d \\ 0,204(2) \end{cases}$
B_{Me}	0,7(4)-1,7(2)		0,7(4)-1,7(2)		0,7(4)-1,7(2)	
B_D	2,0**		2,0**		1,9(1)-5,0(21)	
R	10,8		8,94		8,34	
R _{проф.}	16,1		13,3		12,7	
R _{зв.проф.}	11,4		10,1		11,0	

* позиційні параметри атомів Tb та Ni.

** уточнення не проводилось.

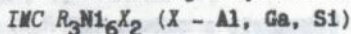
та великі значення теплових параметрів B для атомів D, розміщених у пустотах $[TbNi_3]$ та $[Ni_4]$.

В структурі дейтериду $Tb_3Ni_6Al_2D_{6.5}$ атоми D локалізуються по проміжному варіанту між моделями I (за виключенням пустот $[Tb_2Ni_4]$) і II, а в дейтеридах з низьким вмістом D - згідно

моделі IV (за виключенням пустот $[Tb_2NiAl]$).

Як найбільш цікаві результати нейтронграфічного дослідження слід відмітити вакантність октаедричних пустот $[Tb_6]$ у дейтериді $Tb_3Ni_6Al_2D_{6.5}$, пов'язану з ефектом блокування з боку заповнених пустот $[Tb_3Al]$; концентраційний перерозподіл атомів D у кластері пустот $[Tb_6] + 8[Tb_3Al] + 24[Tb_2NiAl]$; заповнення тетраедричних пустот $[Ni_4]$ в дейтериді $Tb_3Ni_6Al_2D_{6.5}$, що обумовлено наявністю в його структурі "розширених" віддалей Ni - Ni; значний ступінь де-локалізації атомів D в пустотах тунелів, вдовж яких, імовірно, відбувається дифузія атомів H (D) крізь кристалічну структуру.

Про причини відмінностей у спорідненості до водню



При поясненні зниження спорідненості до водню IMC у рядах $R_3Ni_6Al_2 - R_3Ni_6(Al, Ga)_2 - R_3Ni_6Ga_2 - R_3Ni_6Si_2$, слід враховувати геометричні фактори та ступінь неметалічності p-елементів.

Геометричні фактори.

У відповідності до величин атомних радіусів Al, Ga та Si ($r_{Al} = 0,1432$ нм, $r_{Ga} = 0,1411$ нм, $r_{Si} = 0,1319$ нм) у рядах алюмінід - алюмогалід - галід - силіцид спостерігається зменшення об'ємів елементарних комірок IMC. Це, як відомо, приводить до зниження стабільності утворених гідридних фаз внаслідок зменшення розмірів однотипних пустот, що й має місце у даній послідовності IMC. Однак суто геометричний підхід видається недостатнім з огляду на незначність об'ємних ефектів при переході від Al-до Ga-вмісних IMC та нехтування природою p-елементів.

Вплив природи неперетінних елементів.

Неметалічність p-елементів, які входять до складу досліджуваних IMC, зростає у ряді $Al < Ga < Si$, про що свідчать значення їх потенціалів іонізації та електронегативності, а також особливості електронної будови. Враховуючи те, що досягнення високих вмістів D у дейтеридах $Tb_3Ni_6Al_2D_x$ пов'язане із заповненням пустот $[Tb_3Al]$ (16f), слід сподіватись що схильність до гідридоутворення IMC $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$) перебуває в залежності від сприйнятливості пустот цього типу ($[R_3X]$) до заповнення атомами H. Закономірність, постульована Рундквістом, щодо локалізації водневих атомів в пустотах металічної матриці, найбільш віддалених від атомів p-елементів, потребує, таким чином, уточнення

стосовно природи останніх. Ймовірно, що спорідненість до водніх пустот $[R_3X]$, які містять у своєму оточенні атом р-елементу, зменшується із зростанням ступеня його неметалічності в ряді $[R_3Al] - [R_3Ga] - [R_3Si]$.

Висновки.

1. На підставі результатів аналізу структури типу $Ce_3Ni_6Si_2$ обґрунтовано доцільність вивчення властивостей ІМС $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$) з цієї структурою як потенційних поглиначів водню. Запропоновано схеми заповнення атомами водніх пустот структури при гідридоутворенні.

2. Досліджено взаємодія з воднем ІМС $R_3Ni_6Al_2$ ($R - Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), $Tb_3Ni_6Ga_2$ та $R_3Ni_6Si_2$ ($R - Tb, Ho, Er$). Виявлено, що в рядах алюмінід - галід - силіцид має місце зниження спорідненості ІМС до водню: погіршення кінетичних параметрів гідридоутворюючих процесів, зниження сорбційної ємності, підвищення рівноважних тисків дисоціації гідридних фаз.

3. Шляхом заміщення частини атомів Al на атоми Ga в ІМС $R_3Ni_6Al_2$ до складів R_3Ni_6AlGa ($R - Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$), $R_3Ni_6Al_{1.33}Ga_{0.67}$ та $R_3Ni_6Al_{0.67}Ga_{1.33}$ ($R - Y, Tb$) досягнуто підвищення рівноважних тисків дисоціації гідридних фаз при незначному падінні сорбційної ємності. Встановлено, що модифікація ІМС галієм спричиняє втрату ними сорбційної ємності при здійсненні циклів сорбції - десорбції водню.

4. На основі даних нейтронграфічного дослідження дейтеридів $R_3Ni_6Al_2D_x$ ($x = 0,3; 0,5; 6,5$) встановлено закономірності заповнення пустот металічної матриці при різних вмістах D. Описано та пояснено явище перерозподілу атомів дейтерію в кластері пустот $[Tb_6] + 8[Tb_3Al] + 24[Tb_2NiAl]$, запропоновано можливий шлях дифузії атомів H (D) крізь металічну матрицю.

5. Встановлено, що зниження спорідненості ІМС $R_3Ni_6X_2$ ($X - Al, Ga, Si$) до водню відбувається завдяки зростанню ступеня неметалічності р-елементу та одночасному зменшенню радіусів пустот металічної матриці.

Основний зміст дисертації опубліковано в працях:

1. В.А.Яртысь, В.В.Павленко. Дослідження взаємодії з воднем інтерметалічних сполук $Tb_3Ni_6M_2$ ($M = Al, Ga, Si$) зі структурного типу $Ce_3Ni_6Si_2$. // Фіз. - хім. механіка матеріалів. - 1991. - Т. 27. - №4. - С. 22-25.
2. В.А.Яртысь, В.В.Павленко. Исследование взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями $R_3Ni_6Al_2$ ($R = Y, Sm, Gd, Dy, Ho, Er$) со структурой типа Ca_3Ag_8 . // Координ. химия. - 1992. - Т. 18. - Вып. 4. - С. 424-427.
3. В.А.Яртысь, В.В.Павленко, И.Хидиров. Нейтроннографическое исследование дейтерида $Tb_3Ni_6Al_2D_{6.5}$. // Ж. неорган. химии. - 1992. - Т. 37. - Вып. 1. - С. 25-31.
4. В.В.Павленко. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений $Tb_3Ni_6M_2$ ($M = Al, Ga, Si$) со структурой $Ce_3Ni_6Si_2$. // V Всесоюзная конф. по химии гидридов. Тезисы докладов. Душанбе, 1991. - С. 145.
5. В.А.Яртысь, В.В.Павленко, И.Хидиров. Нейтроннографическое исследование кристаллической структуры дейтерида $Tb_3Ni_6Al_2D_{6.5}$. // Там же, С. 144.
6. В.А.Яртысь, В.В.Павленко, И.Хидиров. Кристаллическая структура дейтеридов $Tb_3Ni_6Al_2D_x$ ($x = 0,3; 0,5$) на основе интерметаллида $Tb_3Ni_6Al_2$ со структурой типа Ca_3Ag_8 . // Координ. химия. - 1992. - Т. 18. - Вып. 4. - С. 428-435.
7. V.A.Yartys' and V.V.Pavlenko. Hydrides of $REM_3Ni_6(Al,Ga)_2$ ($REM = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) intermetallic compounds: structure and properties. // International Symposium on Metal - Hydrogen Systems. Uppsala, 1992. Abstracts. - PII.82.
8. V.A.Yartys' and V.V.Pavlenko. Hydrides of $R_3Ni_6(Al,Ga)_2$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) intermetallic compounds: structure and properties. // Z.Phys.Chem. - 1993. - Bd.179. - S.269-273.
9. В.В.Павленко, Я.Р.Окрешкий, В.А.Яртысь. Исследование строения и водородсорбционных свойств ИМС $P3M_3Ni_6AlGa$ ($P3M = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$). // VI совещание по кристаллохимии неорган. и координ. соединений. Тезисы докладов. Львов, 1992. - С.210.
10. В.В.Панасик, В.А.Яртысь, И.Д.Завалий, И.И.Булик, В.В.Павленко, А.Б.Рясов, А.И.Штогрин. Новые эффективные металл-гидридные абсорбенты водорода на основе сплавов редкоземельных металлов и циркония. // Сборник информ. материалов I Междунар. семинара "Металл - водород - 92". Донецк, 1992. - Ч. II. - С.19.

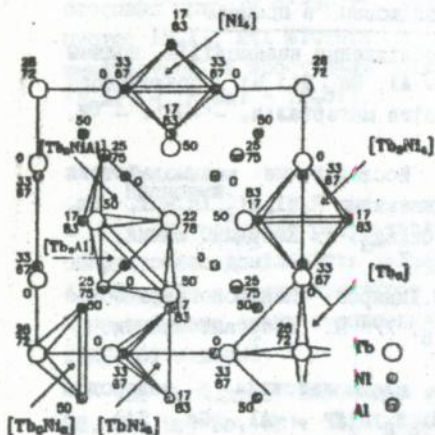


Рис.1. Пустоты структуры $Tb_2Ni_5Al_6$

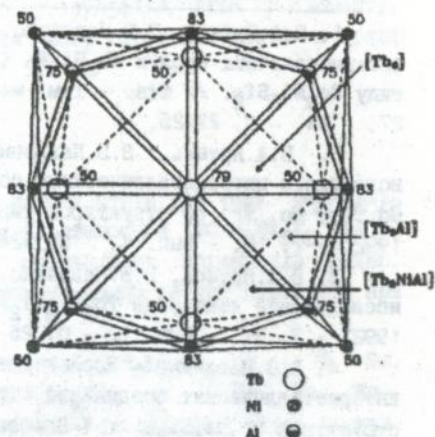


Рис.2. Кластер пустот $[Tb_6] + 8[Tb_2Al] + 24[Tb_2Ni_6]$

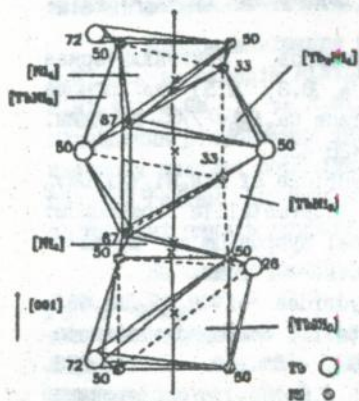


Рис.3. Туннель в пустоты вдоль направления $[001]$. Стрелками показано возможное движение молекул воды

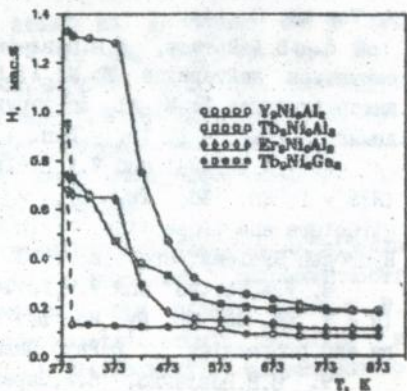


Рис.4. Кривые температура - намагниченность для систем $(Y, Tb, Er)_2Ni_5Al_6-H_2O$ и $Tb_2Ni_5Ga_6-H_2O$

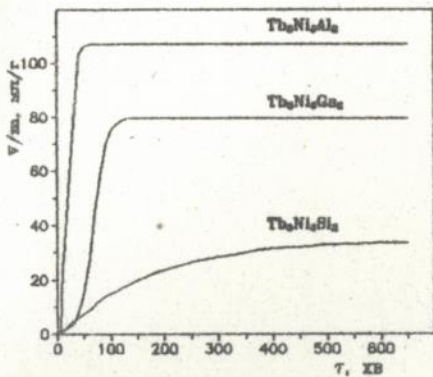


Рис.5. Криві гідрування ІМС $Tb_2Ni_2X_2$ ($X = Al, Ga, Si$)

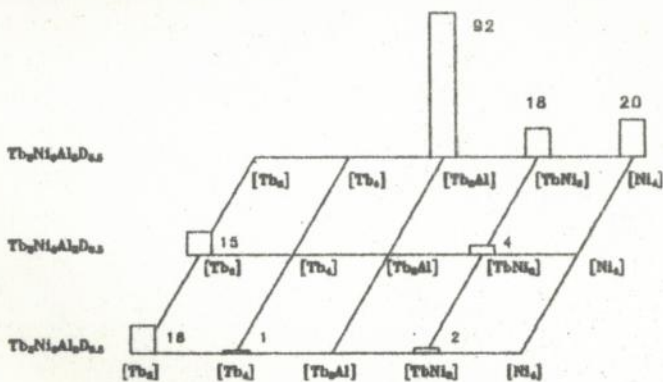


Рис.6. Ступінь заповнення пустот (в %) у дейтерідах $Tb_2Ni_2Al_xD_2$ ($x = 0,3; 0,6; 6,6$)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

457358

AB 30.243
AB 30.243

Підписано до друку 06.05.94. Формат 60×84/16. Друк офсет. Папір друк.
№ 1. Умов. друк. арк. 0,93. Умов. фарбо-відб. 1,16. Обл.-вид. арк. 0,8.
Тираж 100 прим. Зам. Q516.

Обласна книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефаника, 11.