

УДК 546.112+546.881+546.76

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СОЕДИНЕНИЙ $RNi_{1-x}Si_x$ ($R - Dy, Gd; x = 0.05, 0.02$)

© 2019 г. С. А. Лушников¹, *, Э. А. Мовлаев¹, В. Н. Вербецкий¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

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

Поступила в редакцию 04.06.2018 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 08.02.2019 г.

Проведен синтез гидридных фаз соединений состава $RNi_{1-x}Si_x$ ($R - Dy, Gd; x = 0.05, 0.02$). Количество абсорбированного водорода в образованных гидридных фазах составляет 3–4 атома на формульную единицу. По рентгенографическим данным, образцы синтезированных гидридов имеют кристаллическую решетку со структурой типа FeV (*Pnma*, пр. гр. 62) для $R - Dy$ и CrV (*Cmct*, пр. гр. 63) для $R - Gd$.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, водород, гидриды

DOI: 10.1134/S0002337X19070108

ВВЕДЕНИЕ

Соединения редкоземельных металлов (R) с кремнием обладают уникальными магнитными свойствами [1, 2]. Такие соединения кристаллизуются в структурных типах FeV (*Pnma*, пр. гр. 62) и CrV (*Cmct*, пр. гр. 63) [3, 4]. Как показано в работе [1], изменение структурного типа у этих соединений (FeV или CrV) приводит к образованию большого разнообразия магнитных структур в зависимости от температуры. Там же обнаружено, что замещение гольмия на тербий и диспрозий в соединении с одним и тем же структурным типом FeV приводит к значительному изменению температуры перехода из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние [1]. В работе [2] обнаружено изменение температурных зависимостей Кондо-эффекта для соединений церия с кремнием со структурой FeV. В случае, когда в качестве редкоземельного металла использовали гадолиний, аналогичного поведения не наблюдали. Таким образом, соединения редкоземельных металлов с кремнием представляют большой интерес для построения новых магнитных диаграмм.

Известно, что при образовании гидридных фаз происходит внедрение водорода в кристаллическую решетку и ее значительное расширение. Однако интерметаллиды RSi практически не образуют гидридов, а лишь незначительно растворяют водород, даже в случае легирования гидридообразующими металлами [5]. Интерметаллические соединения (ИМС) RNi с таким же структурным типом, как и RSi , взаимодействуют с водородом и образуют гидридные фазы с содержанием водорода 3–4 H/ИМС [6]. Внедрение водорода в ре-

шетку RNi , а также легирование кремнием могут привести к значительному изменению физико-химических и магнитных свойств этих соединений. При легировании кремнием ИМС RNi область растворимости составляет 0.5 ат. % [7].

В настоящей работе исследовали взаимодействие с водородом ИМС $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$, $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$, обладающих различными магнитными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИМС $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$, $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ были получены плавкой шихты из чистых компонентов в электродуговой печи в инертной атмосфере. Количество редкоземельных металлов в навеске брали с избытком примерно в 0.5%, необходимым для компенсации потерь при их переходе в парообразное состояние в процессе плавки. После плавки образцы для лучшей гомогенизации отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 873 К в течение 10 сут.

Взаимодействие с водородом исследовали на установке типа Сивертса с рабочим диапазоном давлений до 10 МПа. Перед проведением эксперимента образцы измельчали в агатовой ступке до размера, позволяющего разместить их в реакторе. Затем в течение 1 ч проводили предварительную активацию образцов в вакууме при температуре около 573 К для удаления с их поверхности следов влаги.

Перед проведением рентгенофазового анализа пробы образцов тщательно перетирали в агатовой

Таблица 1. Рентгенографические данные соединений $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$, $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ и гидридов на их основе

Соединение	Структурный тип	Периоды решетки, нм			$\Delta V/V$, %
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$GdNi_{0.98}Si_{0.02}$	CrB	0.3784(3)	1.033(2)	0.4284(3)	—
$GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$	CrB	0.3793(2)	1.087(2)	0.4980(2)	22.0
$GdNi_{0.95}Si_{0.05}$	CrB	0.3813(2)	1.031(2)	0.4197(2)	—
$GdNi_{0.95}Si_{0.05}H_{3.0}$	CrB	0.3723(3)	1.075(2)	0.5097(3)	21.0
$DyNi_{0.95}Si_{0.05}$	FeB	0.7065(3)	0.4187(2)	0.5454(3)	—
$DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$	FeB	0.7670(2)	0.4360(2)	0.5990(2)	23.0

ступке в мелкодисперсный порошок. Рентгеновская съемка образцов проводилась на дифрактометре с камерой Гинье (CuK_{α} -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические данные ИМС и гидридных фаз на их основе приведены в табл. 1, 2. В качестве примера на рис. 1, 2 приведены дифрактограммы образцов $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ с разным структурным типом. Результаты рентгенофазового анализа сплавов показали, что они являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе CrB (*Cmcm*, пр. гр. 63) ($GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$) и FeB (*Pnma*, пр. гр. 62) ($DyNi_{0.95}Si_{0.05}$). Периоды кристаллической решетки полученных соединений близки к данным для ИМС RNi [7].

Как известно из литературы, соединение GdNi образует две структурные модификации: низко-

температурную CrB (отжиг при 600°C) и высокотемпературную FeB (отжиг при 900°C). В нашем случае при легировании кремнием GdNi образуется соединение со структурой CrB независимо от условий отжига. По-видимому, устойчивость этой модификации связана с большим радиусом атомов кремния, входящих в состав соединения.

Взаимодействие соединений $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$, $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ с водородом проходит после индукционного периода длительностью примерно 20 мин при давлении около 0.3 МПа. Образованные гидридные фазы содержат около 3–4 H/ИМС. Можно отметить, что содержание водорода в синтезированных соединениях приблизительно такое же, как в аналогичных соединениях $GdNiH_{3.2}$ и $DyNiH_{3.4}$, полученных в [6]. Различие в составах по водороду, по-видимому, связано с влиянием кремния, который является негидридообразующим элементом.

Индексирование дифрактограмм полученных гидридных фаз показало, что их кристаллическая решетка расширена и при этом сохраняет структурный тип CrB и FeB. Например, для образцов $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$ со структурой CrB взаимодействие с водородом приводит к образованию гидридных фаз $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ и $GdNi_{0.95}Si_{0.05}H_{3.0}$ с той же структурой (рис. 1, табл. 1). Взаимодействие $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ со структурой FeB с водородом привело к образованию гидридной фазы состава $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ без изменения структурного типа (рис. 2). В работах [8, 9] для гидридных фаз на основе RNi структурный тип FeB был обнаружен только для гидроксида LuNi, в то время как для гидридов остальных соединений структура соответствовала типу CrB. Таким образом, можно отметить, что легирование даже небольшим количеством кремния соединений RNi изменяет характер образования гидридных фаз на их основе.

Рассчитанные по результатам рентгенографического анализа данные по межатомным расстояниям (табл. 2) показали, что они близки

Таблица 2. Длины связей металл–металл в ИМС $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ и гидридах на их основе

Соединение	Атомы	Расстояние, нм
$GdNi_{0.98}Si_{0.02}$	Gd–Gd	0.347
	Gd–Ni(Si)	0.284
		0.267
$GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$	Gd–Gd	0.381
	Gd–Ni(Si)	0.323
		0.281
$DyNi_{0.95}Si_{0.05}$	Dy–Dy	0.358
	Dy–Ni(Si)	0.282
		0.290
$DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$	Dy–Dy	0.385
	Dy–Ni(Si)	0.312
		0.307
$DyNiH_{4.0}$ (тип CrB) [6]	Dy–Dy	0.380
	Dy–Ni	0.312
		0.310

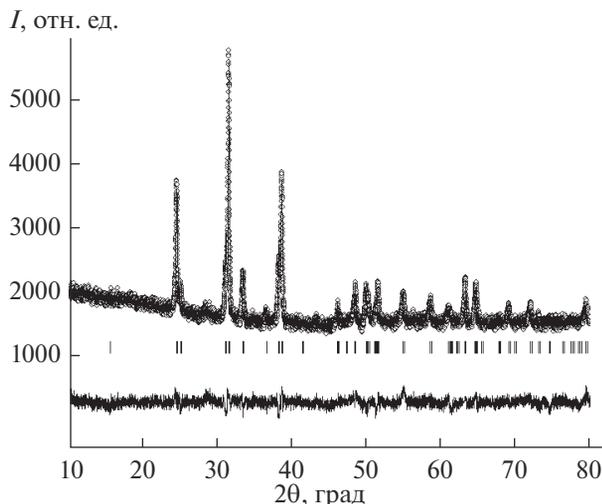


Рис. 1. Дифрактограмма гидрида $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ со структурой CrB (Cmct, пр. гр. 63).

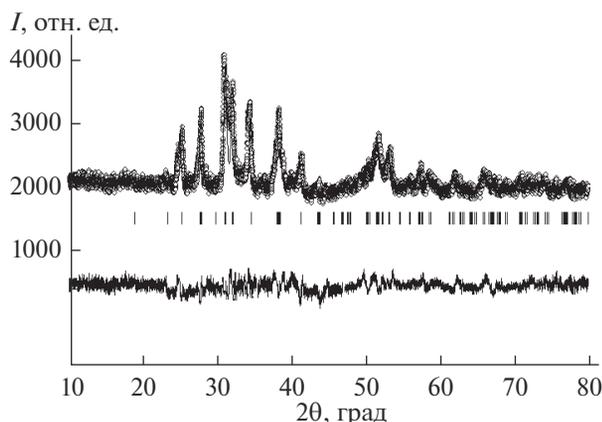


Рис. 2. Дифрактограмма гидрида $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ со структурой FeB (Pnma, пр. гр. 62).

к соответствующим расстояниям в ИМС GdNi и DyNi и гидридах на их основе [6]. Межатомные расстояния у гидридной фазы $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ со структурой FeB и гидрида без кремния $DyNiH_{3.3}$ [6] со структурой CrB также близки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии соединений $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$, $GdNi_{0.95}Si_{0.05}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ с водородом при давлении 0.3 МПа и комнатной температуре происходит образование гидридных фаз, содержащих 3–4 H/ИМС. Рентгенографические данные показали, что синтезированные гидридные фазы имеют кристаллическую решетку со структурным типом CrB (Cmct, пр. гр. 63) в случае Gd и FeB (Pnma, пр. гр. 62) в случае Dy.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00639.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J., Rodriguez-Carvajal J. Magnetic Phase Diagrams of the CrB- and FeB-Type HoSi Compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2592–2607.
2. Shaheen S.A. CeSi: a NonKondo Trivalent Ce Compound // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. P. 3411–3415.
3. Hendricks S.B., Kosting P.R. The Crystal Structure of Fe_2P , Fe_2N , Fe_3N and FeB // Z. Kristallogr. 1930. V. 74. P. 511–533.
4. Okada S., Atoda T., Higashi I. Structural Investigation of Cr_2B_3 , Cr_3B_4 , and CrB by Single-Crystal Diffraction // J. Solid State Chem. 1987. V. 68. P. 61–67.
5. Лушников С.А., Мовлаев Э.А., Вербецкий В.Н. Взаимодействие с водородом силицидов состава $R_{1-x}Zr_xSi$ (R = La, Ce, Nd, Dy, x = 0–0.05) // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 46–48.
6. Ярополов Ю.Л. Автореферат дис. на соискание канд. хим. наук. М.: МГУ, 2011.
7. Гладышевский Е.Н., Бодак О.Н. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. С. 173.
8. Yaropolov Y.L., Verbetsky V.N., Somenkov V.A., Glazkov V.P. Hydrogen Interaction with IMC RNi (R = Sm, Tb, Gd, Dy) // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 1. P. 1222–1225.
9. Ярополов Ю.Л., Агафонов С.С., Глазков В.П., Соменков В.А., Вербецкий В.Н. Структура $TbNiD_{3.3}$ // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 3. С. 295–300.