НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 813–818

УДК 546.112+546.881+546.76

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГИДРИДЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $CeCo_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 200–950°C

© 2021 г. С. А. Лушников[1, *], Т. В. Филиппова[1], И. А. Бобриков[2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[2]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Ж. Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия*

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

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.
После доработки 15.03.2021 г.
Принята к публикации 05.04.2021 г.

Методом рентгеновской дифракции исследованы образцы, образующиеся при нагреве гидрида интерметаллического соединения $CeCo_3$ с низким содержанием водорода (1.0 Н/ИМС) в инертной атмосфере до высокой температуры. На основе рентгенографических данных в образцах определены соотношения фаз, образующихся при различных температурах нагрева, и структурные параметры их решетки. В интервале температур 200–400°C образцы частично аморфизированы, а при повышении температуры до 600°C становятся практически кристаллическими. В изученных образцах обнаружено существование высокотемпературной кубической модификации кобальта, устойчивой при комнатной температуре.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, гидриды, метастабильные фазы

DOI: 10.31857/S0002337X21080194

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (**ИМС**) способны обратимо абсорбировать значительное количество водорода и являются перспективными материалами для его безопасного и компактного хранения [1]. Среди различных типов ИМС соединения состава RT_3 (R – РЗМ, T – переходный металл) также представляют интерес при исследовании взаимодействия с водородом и для изучения физико-химических свойств основанных на них гидридов [2]. ИМС RT_3 находятся по химическому составу между соединениями типа RT_5 и фазами Лавеса AB_2, поэтому можно предположить, что в них частично проявляются свойства обоих соединений. ИМС $CeCo_3$ кристаллизуется в ромбоэдрическом структурном типе $PuNi_3$ ($R\bar{3}m$, пр. гр. № 166). Структурный тип $PuNi_3$ имеет сложное строение и состоит из фрагментов состава RT_2 (структурный тип $MgZn_2$) и RT_5 (структурный тип $CaCu_5$), послойно уложенных перпендикулярно кристаллографической оси z. Как было установлено, в кристаллической решетке ИМС $CeCo_3$ имеются 13 пустот (12 тетраэдрических и одна октаэдрическая), по кристаллографическим характеристикам пригодных для заполнения атомами водорода [3]. Пустоты для внедрения водорода образуют в металлической матрице водородные подрешетки, соответствующие кристаллографическим позициям 36*i*, 18*h*, 6*c* (тетраэдрические) и 9*e* (октаэдрические). Кристаллохимический анализ, проведенный авторами [4], показал, что максимальное количество водорода в гидридах на основе ИМС RT_3 соответствует 5.6–6.0 Н/ИМС. В этом случае атомы водорода заполняют все водородные подрешетки и гидрид имеет стехиометрический состав. В гидриде с нестехиометрическим составом часть водородных подрешеток вакантна или заполнена атомами водорода не полностью.

В работе [5] авторы исследовали взаимодействие с водородом ИМС $CeCo_3$ и синтезировали гидридную фазу с 4.0 Н/ИМС. Была построена изотерма абсорбции водорода при температуре 323 K, на которой присутствовало плато с равновесным давлением 0.02 МПа, указывающим на высокую стабильность образованной гидридной фазы. Реакция гидридообразования сопровождалась сильным анизотропным расширением кристаллической решетки по направлению оси z (относительное увеличение объема $\Delta V/V$ соответствовало ~30%). В работе [6] авторы детально исследовали систему $CeCo_3$–H_2 и обнаружили в ней существование двух фаз, близких по составу к $CeCo_3H_{3.0}$ и $CeCo_3H_{4.0}$. На основании измеренных изотерм десорбции водорода было установлено, что полная диссоциация гидридной фазы

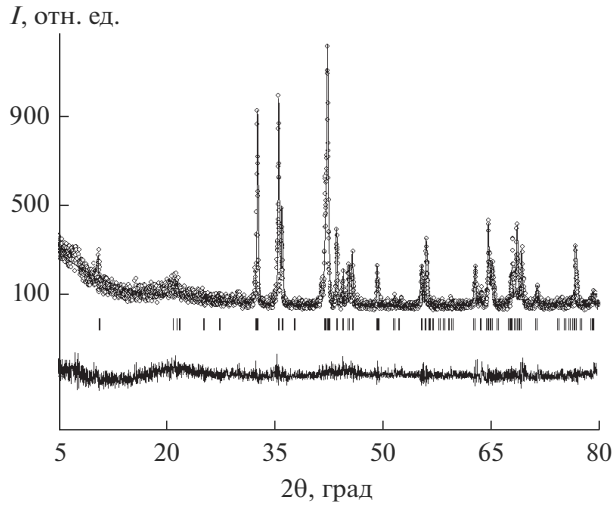

Рис. 1. Рентгенограмма образца ИМС $CeCo_3$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, $R_w = 6.5\%$.

$CeCo_3H_{4.0}$ происходит в интервалах температур 373–423 K и давлений 0.02–0.03 МПа.

В работе [7] отмечено, что диспропорционирование гидридов на основе соединений RT_3 при повышенной температуре, как правило, протекает с образованием гидрида РЗМ состава RH_x и соединения RT_x, обогащенного Т-металлом. В работе [8] при использовании высокого давления водорода была получена гидридная фаза $CeCo_3H_{6.0}$ с химическим составом по водороду, практически соответствующим теоретически рассчитанному для соединений RT_3 в [4]. Образованный при высоком давлении гидрид $CeCo_3H_{6.0}$ обладал повышенной стабильностью и не десорбировал водород после снижения давления в системе до нескольких атмосфер. В работе [9] был проведен синтез гидрида ИМС $CeCo_3$ при низкой температуре (273 K) с содержанием водорода около 4.0 Н/ИМС. При этом обнаружено, что полученный гидрид также стабилен и практически не разлагается на воздухе при комнатной температуре.

Однако в приведенных выше исследованиях отсутствует подробная информация о фазах, возникающих при десорбции водорода из гидридов на основе $CeCo_3$ с низким его содержанием (около 1.0 Н/ИМС). Эта информация является важной при практическом использовании данного соединения в качестве топливного резервуара водорода для водородной энергетики.

Целью данной работы является изучение фазового состава и определение структуры веществ, которые образуются при разложении гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ в условиях повышенных температур в атмосфере аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ИМС $CeCo_3$ были приготовлены методом жидкофазного синтеза в электродуговой печи в инертной атмосфере. Для лучшей гомогенизации полученных образцов, представляющих собой металлические слитки массой около 20 г, они были отожжены в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1223 K в течение 240 ч.

Образцы гидридов синтезировали на установке типа Сивертса при давлении водорода до 10 МПа по методу “мягкого синтеза”, предложенному в работе [10]. Перед проведением реакции гидрирования поверхность образцов была очищена механически и обезжирена. Слитки образцов были измельчены на части, размер которых позволял свободно разместить их в автоклаве для гидрирования. Дополнительно перед синтезом образцы были активированы – подвергнуты вакуумированию при температуре 473–573 K в течение 40 мин и затем охлаждению до комнатной температуры. Полученные после гидрирования образцы представляли собой мелкодисперсные порошки с размером частиц около 1 мм и менее и с количеством водорода, близким к 4.0 Н/ИМС.

После синтеза образцы быстро закаливали в жидкий азот, затем отогревали до комнатной температуры и оставляли на воздухе. Это привело к тому, что образцы гидридов десорбировали водород до содержания, близкого к 1.0 Н/ИМС. Далее порошки гидридов с низким содержанием водорода нагревали в печи для отжига в атмосфере аргона до высоких температур. После охлаждения до комнатной температуры образцы анализировали методом рентгеновской дифракции. Рентгенографические данные были получены на дифрактометре Rigaku D/max&2500 (CuK_α-излучение). Фазовый состав гидридов и периоды решетки уточняли методом Ритвельда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенографического анализа, полученные образцы ИМС $CeCo_3$ являются однофазными и имеют периоды решетки, близкие к данным [11] (рис. 1, табл. 1). Структурные параметры для изученных соединений приведены в табл. 2. Синтезированная на основе ИМС $CeCo_3$ гидридная фаза содержала количество водорода, близкое к 4.0 Н/ИМС, что практически соответствует данным [6].

Как уже отмечали ранее, для этой гидридной фазы характерно значительное анизотропное расширение кристаллической решетки вдоль кристаллографической оси z, а также относитель-

Таблица 1. Состав образцов и параметры решетки фаз при различной температуре отжига

Соединение	*a*, нм	*c*, нм	*V*, нм^3 × 10^{-3}	Фазовый состав образца, %	Температура отжига, °C
$CeCo_3$	0.4945(3)	2.468(2)	523	$CeCo_3$ – 100 (рис. 1)	20
$CeCo_3H_{1.0}$	0.4943(1)	2.482(1)	525	$CeCo_3H_{1.0}$ – 100 (рис. 2)	20
	0.4922(3)	2.461(2)	517	$CeCo_3H_{1.0}$ – 75, CeH_2 – 12, Co – 13 (рис. 3)	200
	0.4917(1)	2.463(1)	516	$CeCo_3H_{1.0}$ – 10, CeH_2 – 50, Co – 40 (рис. 4)	300
CeH_2	0.5404(2)	–	158	CeH_2 – 77, Co – 23 (рис. 5)	400
Co	0.3539(3)	–	44	CeH_2 – 34, Co – 66 (рис. 6)	600
Co	0.3537(2)	–	44	CeH_2 – 31, Co – 69 (рис. 7)	950

Таблица 2. Структурные параметры фаз в изученных образцах

Атом	Позиция	Заселенность	Координаты атомов		
			x	*y*	*z*
$CeCo_3H_{1.0}$, $R\bar{3}m$, пр. гр. № 166					
Ce1	3*a*	1.0	0	0	0
Ce2	6*c*	1.0	0	0	0.1414
Co1	3*b*	1.0	0	0	0.5
Co2	6*c*	1.0	0	0	0.3332
Co3	18*h*	1.0	0.5	–0.5	0.0829
CeH_2, $Fm\bar{3}m$, пр. гр. № 225					
Ce	4*a*	1.0	0	0	0
Co, $Fm\bar{3}m$, пр. гр. № 225					
Co	4*a*	1.0	0	0	0

ное увеличение объема $\Delta V/V$ почти на 30%. По данным РФА, у образца гидридной фазы с низким содержанием водорода (около 1.0 H/ИМС) параметры решетки практически соответствовали параметрам исходного ИМС $CeCo_3$ (рис. 2, табл. 1, 2). На рентгенограмме образца $CeCo_3H_{1.0}$ заметно увеличение фона и снижение интенсивности линий. Это указывает на меньшую степень кристалличности образца по сравнению с исходным ИМС, что вызвано присутствием водорода в кристаллической решетке.

Низкая концентрация водорода в гидридной фазе указывает на то, что атомы водорода в решетке находятся в виде твердого раствора в неупорядоченном состоянии. В этом состоянии атомы водорода имеют небольшой атомный радиус, близкий к 0.056 нм, и частично положительный заряд $H^{\delta+}$ [12]. На такое состояние водорода также указывают незначительные объемные эффекты при гидридообразовании $CeCo_3H_{1.0}$, поэтому у этого образца кристаллическая решетка расширена очень слабо. Наличие водорода также влияет на микроструктуру образца, которая характеризуется значительной концентрационной неоднородностью и из-за этого является слабо закристаллизованной.

После нагрева гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ до температуры 200°C в атмосфере аргона, выдержки в течение суток и последующего охлаждения до комнатной температуры образец был проанализирован методом РФА. Полученные данные (рис. 3, табл. 1, 2) показали наличие трех фаз. Первая фаза представляет собой гидрид $CeCo_3H_{1.0}$ и вид рентгенограммы указывает на высокую степень ее кристаллизации. Также в этой фазе возможно присутствие водорода в виде слабого твердого раствора, который не был полностью десорбирован из-за низкой температуры нагрева. Вторая фаза соответствует гидриду церия, третья – металлическому кобальту. Количество двух последних фаз в образце незначительное, и это указывает на то, что при температуре 200°C реакция диспропорционирования только начинается. Высокая степень кристалличности фазы $CeCo_3H_{1.0}$ в образце указывает на снижение концентрации водорода, кото-

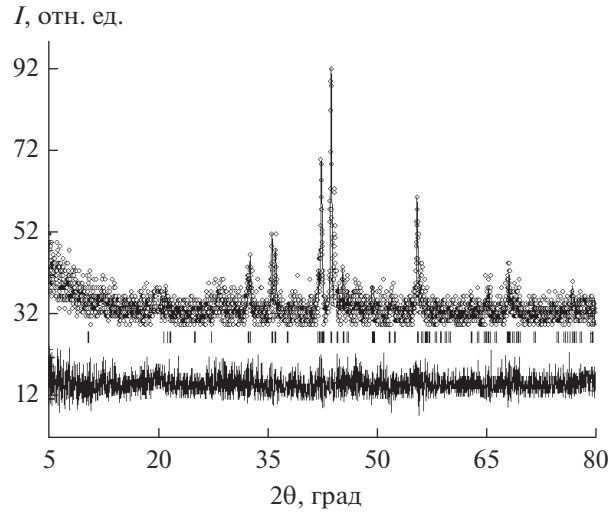

Рис. 2. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, $R_w = 8.1\%$.

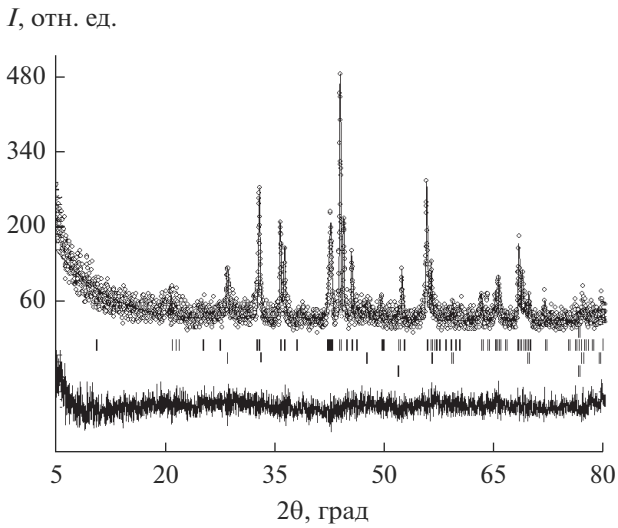

Рис. 3. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 200°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд штрихов соответствует гидридной фазе ИМС $CeCo_3$, средний – гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 6.1\%$.

рый пошел на формирование гидрида церия. Таким образом, при повышении температуры до 200°C гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ начинает разлагаться с образованием гидрида церия и кобальта.

Следующий образец гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ был нагрет до температуры 300°C с последующим охлаждением до комнатной температуры через сутки. Рентгенографические данные показали, что фазовый состав образца существенно изменился (рис. 4, табл. 1, 2). В образце заметно увеличилось количество гидрида церия, в то время как исходная гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ осталась лишь в незначительном количестве. Образец вновь стал частично аморфизированным, поэтому достоверность структурных данных значительно понизилась. Снижение кристалличности при повышении температуры, возможно, происходит из-за увеличения количества твердого раствора водорода. Таким образом, при выдержке при температуре 300°C гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ практически полностью разлагается с образованием частично аморфизированного образца, содержащего в основном фазы гидрида церия и кобальта.

Третий образец исходного гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ был нагрет до температуры 400°C при таких же условиях, как и предыдущие образцы. При этой температуре образец выдержали сутки и охладили до комнатной температуры. Данные РФА показали незначительное улучшение кристалличности (рис. 5, табл. 1, 2) и изменение его фазового состава. В образце остались только две фазы – гидрида церия и кобальта, в то время как исходная гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ не идентифицирована. Слабая кристалличность образца, по-видимому, связана с образованием порошка гидрида церия с мелкокристаллической структурой. Такая микроструктура в образце формируется из-за значительных объемных эффектов, сопровождающих гидридообразование церия. На это также указывают широкие пики на рентгенограмме. Таким образом, при температуре 400°C реакция диспропорционирования гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ практически завершилась. При этом микроструктура образца все еще оставалась частично аморфизированной из-за влияния водорода.

Еще один образец гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ был нагрет до 600°C и также выдержан сутки с последующим охлаждением до комнатной температуры. Данные РФА показали, что фазовый состав образца практически не изменился (рис. 6, табл. 1, 2). Рентгенограмма образца имеет узкие пики с хорошей интенсивностью, что указывает на его закристаллизованность. Таким образом, при температуре 600°C после завершения реакции диспропорционирования гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ получается хорошо закристаллизованный образец, состоящий из гидрида церия и металлического кобальта.

Полученные результаты показывают, что гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ с низкой концентрацией водорода при нагреве до высокой температуры в атмосфере аргона полностью диспропорционирует с образованием гидрида церия и кобальта. При этом промежуточные продукты реакции, такие как интерметаллиды церия с бóльшим содер-

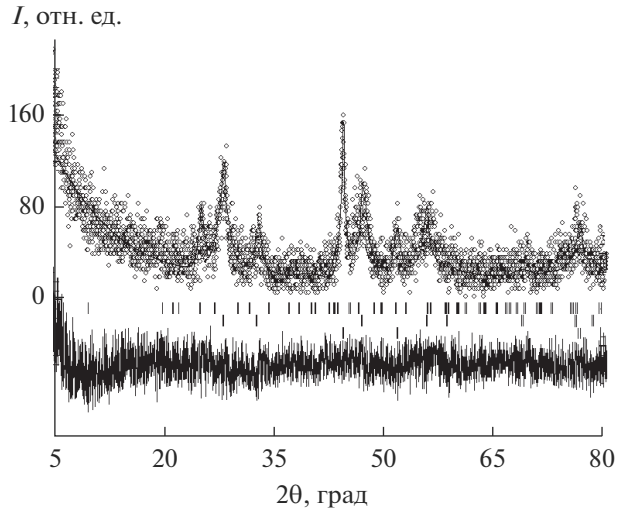

Рис. 4. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 300°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидридной фазе ИМС $CeCo_3$, средний – гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 7.7\%$.

жанием кобальта, чем в $CeCo_3$, не образуются. В результате реакции также образовалась кубическая фаза кобальта, которая существует в условиях высоких температур – при 427°C [13]. При обычных условиях и комнатной температуре кобальт имеет гексагональную модификацию и в нашем случае переход в кубическую модификацию протекает уже при 300°C.

Авторы [14] провели исследование магнитной структуры двух модификаций кобальта. При этом из-за трудностей с измерениями магнитных свойств в условиях повышенной температуры для формирования кубической модификации кобальта использовали высокое давление. При таких условиях кубическая модификация существует при комнатной температуре. Было установлено, что структурный переход в кобальте несущественно изменяет его магнитные свойства. В нашем случае образование метастабильной кубической фазы кобальта индуцировано водородом в образце гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ после ее нагрева и охлаждения. Такое явление – образование метастабильных фаз, индуцированное водородом – известно в литературе как для гидридов на основе *d*-металлов [15], так и для гидридных фаз ИМС [16]. При этом образование метастабильной фазы в исследованном нами образце происходит при очень низкой концентрации водорода в исходном гидриде. По-видимому, в этом случае значительное влияние водорода на стабилизацию такой фазы обусловлено не его концентрацией, а тем, что атомы водорода находятся в решетке в виде твердого раствора и в зарядовом состоянии $H^{\delta+}$. При этом после отжига изученного образца при температуре 950°C в вакууме перехода кубической фазы кобальта в гексагональную не происходит (рис. 7, табл. 1).

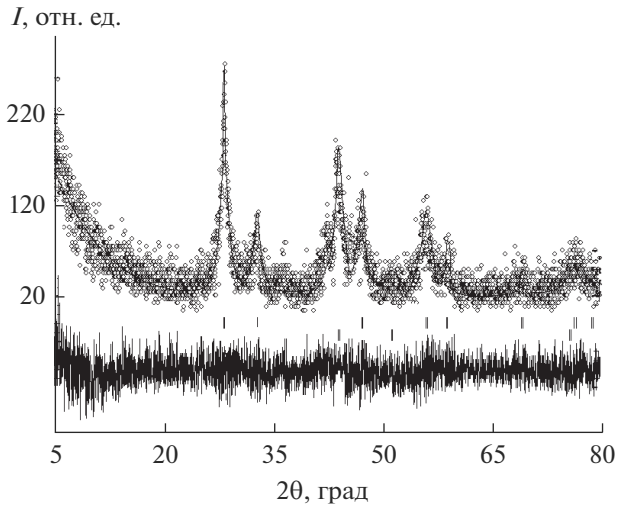

Рис. 5. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 400°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 7.2\%$.

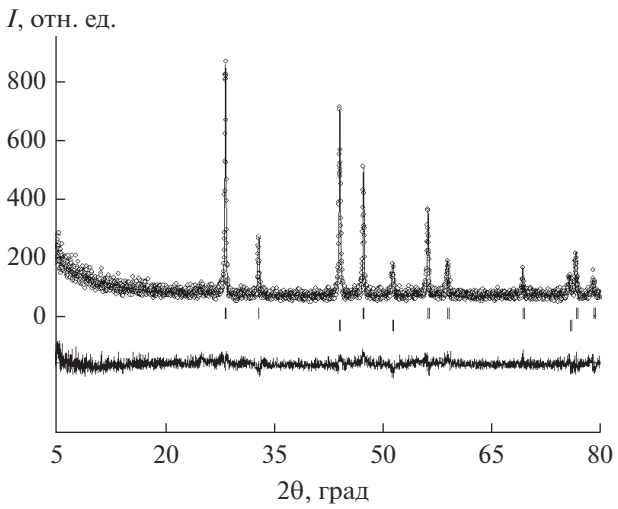

Рис. 6. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 600°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 5.7\%$.

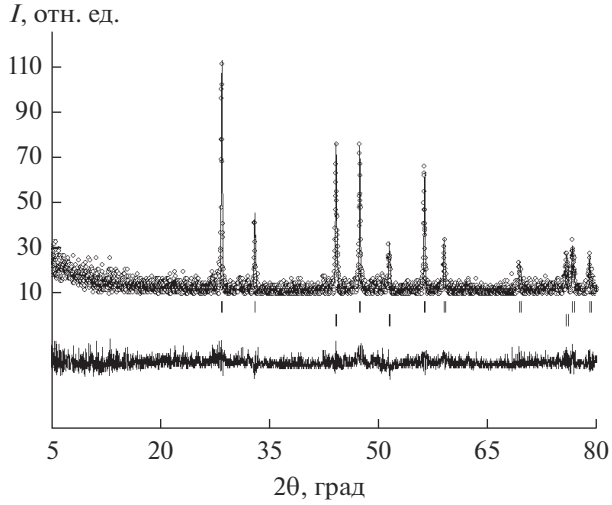

Рис. 7. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после отжига при температуре 950°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 5.4\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нагреве гидрида ИМС $CeCo_3$ с низким содержанием водорода (1.0 H/ИМС) в атмосфере аргона в интервале температур 200–600°C образуются фазы на основе церия и кобальта. С помощью рентгеновской дифракции определены соотношения фаз в образцах и параметры их решетки. Установлено, что в интервале температур 200–400°C образцы частично аморфизированы. При повышении температуры до 600°C формируется образец с высокой степенью кристалличности. При этом в образце обнаружена метастабильная кубическая модификация кобальта, устойчивая при комнатной температуре. Отжиг такого образца в вакууме при температуре 950°C не приводит к переходу кубической фазы кобальта в гексагональную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Latroche M., Percheron-Guegan A.* Structural and Thermodynamic Studies of Some Hydride Forming RM_3-Type Compounds (R – lanthanide, M – transition metal) // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 461–468.
2. *Buschow K.H.J.* Magnetic Properties of $CeCo_3$, Ce_2Ni_7 and $CeNi_3$ and Their Ternary Hydrides // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. P. 257–263.
3. *Burnasheva V.V., Yartys' V.A., Solov'ev S.P., Fadeeva N.V., Semenenko K.N.* Neutron Study of Crystal Structure of $HoNi_3D_{1.8}$ Deuteride // Kristallografiya. 1982. V. 27. № 4. P. 680–685.
4. *Takeshita T., Wallase W.E., Craig R.S.* Solubility of Hydrogen in RCo_3 Compounds // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2283–2284.
5. *Van Essen R.H., Buschow K.H.J.* Hydrogen Sorption Characteristics of Ce-3d and Y-3d Intermetallic Compounds // J. Less-Common Met. 1980. V. 70. P. 189–198.
6. *Бурнашева В.В., Климешин В.В., Семененко К.Н.* Исследование равновесий в системах RCo_3–H_2, где R – Ce, Pr, Tb, Dy, Er // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 2. С. 251–255.
7. *Бурнашева В.В., Семененко К.Н.* Синтез и фазовые превращения водорода с металлами // Вестн. МГУ. 1977. Т. 18. № 2. С. 618–632.
8. *Лушников С.А., Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н.* Взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями типа RT3 (R – РЗМ, T – Ni, Co) при высоких давлениях // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 457–460.
9. *Lushnikov S.A., Filippova T.V.* Stability of $CeCo_3$-Based Intermetallic Hydrides // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 10. P. 978–983.
10. *Burnasheva V.V., Tarasov B.P., Semenenko K.N.* Hydride Phases of RNi_3-H_2 System, where is R-Earth Rare Metal of Ce-Subgroup // Z. Neorg. Khim. 1982. V. 27. № 12. P. 3039–3042.
11. *Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. С. 137.
12. *Семененко К.Н., Бурнашева В.В., Кравченко О.В., Яковлева Н.А.* Водород в металлах и молекулярных структурах // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 225–233.
13. *Кнунянц И.Л.* М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 414.
14. *Jarlborg T., Peter M.* Electronic Structure, Magnetism and Curie Temperatures in Fe, Co and Ni // J. Magn. Mater. 1984. V. 42. P. 89–99.
15. *Somenkov V.A.* Structure of Hydrides // Ber Bunsen Ges. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 724–728.
16. *Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Filippova T.V., Podurets K.M., Gribanov A.V.* $NdRh_3$-Based Intermetallic Hydrides // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 3. P. 240–244.