

HYDROGEN INTERACTION WITH IMC RNi (R=Sm, Tb, Gd, Dy, Y)

Yaropolov Yu.L.*, Verbetsky V.N., Somenkov V.A.⁽¹⁾

Lomonosov Moscow State University, Chemistry department

Leninskie Gory 3, Moscow, 119992, Russia

⁽¹⁾ RSC «Kurchatovsky Institute» Kurchatov Sq. 1, Moscow, 123182, Russia

Fax: (495)932-88-46 E-mail: yaropolov@inbox.ru

Introduction

It is known that nickel forms equiatomic RNi compounds with the most of rare-earth elements. Of them only YNi crystallizes with monoclinic symmetry in the space group $P2_1/c$. All the remaining compounds, excepting TbNi have a CrB-type (S.G. Cmc m) or FeB-type (S.G. Pnma) orthorhombic structure [1]. Depending on the way of preparation, TbNi crystallizes in space group Pnma or $P2_1/m$. Irrespective of the available differences, all the above structures of equiatomic RNi compounds contain a common structural unit with nickel in the centre of trigonal prisms, which are stacked differently to form each structure [2].

The data available in the literature concerning the interaction of some RNi intermetallic compounds with hydrogen are insufficient. It is known that RNi compounds interact with hydrogen at rather soft conditions (low pressures and room temperature) and absorb about 3 hydrogen atoms per formula unit. Most hydrides of the IMC RNi crystallize in CrB structure type. Hydrogen atoms occupy 3 types of interstitial sites [3,4]. In 8f-positions hydrogen atoms have tetrahedron coordination [R_3Ni]. 4c-sites correspond trigonal bipyramide [R_3Ni_2] interstices. Hydrides with high hydrogen content also contain hydrogen atoms in 4b positions [Ni_2].

The present work represents the study of the hydriding process of RNi and the resulting changes in structure and magnetic properties.

Results and discussion

The starting intermetallic compounds RNi were synthesized by arc melting under argon of a mixture of the elements. The starting amounts of rare-earth metals were corrected due to waste of metal during the melting process. To ensure homogeneity, the samples were turned and remelted several times. X-ray powder diffraction patterns were used for phase identification and refinement of lattice parameters. The refined lattice parameters for RNi compounds are summarized in table 1. Hydrogen sorption properties were investigated with the use of a Sievert type volumetric apparatus. To study the hydrogenation process, the RNi samples in small blocks were put in the hydriding reactor and then evacuated for an hour. After that small portions of hydrogen were introduced into reactor at room temperature and pressure below one atmosphere. The amount of absorbed hydrogen was estimated according the Van der Waals equation proceeding from values of the reactor volume, temperature and the pressure during the hydriding process. The refined lattice parameters for RNi hydrides are summarized in table 1.

Table 1. Structure parameters of the RNi compounds and hydrides.

Composition	Structure	Lattice parameter, Å	Z	V, Å ³	$\Delta V/V$, %
GdNi	CrB	a=3.778(4), b= 10.337(6), c=4.238(5)	4	165.54(3)	-
GdNiH _{3,2}	CrB	a=3.767(2), b=11.576(7), c=4.733(3)	4	206.45(2)	24.7
TbNi	TbNi (HT)	a=21.31(2), b=4.211(4), c=5.454(2), $\beta = 97.43^\circ$	12	485.48(4)	-
TbNiH _{3,4}	CrB	a=3.742(2), b=11.516(6), c=4.707(3)	4	202.88(2)	25.4
DyNi	FeB	a=7.025(4), b=4.181(3), c=5.445(2)	4	159.94(2)	-
DyNiH _{3,4}	CrB	a=3.759(2), b=11.368(4), c=4.655(2)	4	199.00(2)	24.4
SmNi	CrB	a=3.782(3), b=10.375(4), c=4.301(2)	4	168.76(3)	-
SmNiH _{3,7}	CrB	a=3.791(2), b=11.644(4), c=4.761(2)	4	210.15(2)	24.5
YNi	FeB	a=7.149(2), b=4.124(4), c=5.511(3)	4	162.48(3)	-
YNiH _{3,9}	CrB	a=3.743(1), b = 11.46(1), c=4.675(2)	4	200.53(2)	23.4

Intermetallic compounds with CrB-type structure retain their structure during the hydriding process. IMC with FeB-type structure and TbNi undergo structure transformation with the hydride formation. Their hydrides also possess CrB-type structure. The formation of the hydrides is accompanied with the increasing of cell volumes in all cases. X-ray diffraction pattern of the SmNiH_{3.7} sample shows the presence of another phase. We suppose that this sample contains small amount of SmH₂ phase.

It was of interest to investigate the structure of the hydrides obtained for the first time in present work. We prepared deuterides TbNiD_{3.4} and DyNiD_{3.4}. These samples were investigated by neutron diffraction method. The structure parameters were refined by Rietveld method using FullProf program package. It was shown that deuterium atoms occupy three types of interstitial sites: 4(c)-tetrahedron sites [R₃Ni], 8(f)-trigonal bipyramide sites [R₃Ni₂] and linear 4(b)-sites [Ni₂]. These results are in good agreement with the earlier publications [3,4].

Conclusions

Thus, the observed intermetallic compounds interacts with hydrogen at room temperature and hydrogen pressure below 1 atmosphere and absorb more than 3 hydrogen atoms per formula unit. Hydrides crystallize in CrB structure type. These results are in good agreement with the available literature data concerning RNi compounds.

References

1. R.E.Walline, W.E.Wallace. Magnetic and structural characteristics of Lanthanide-Nickel compounds. The Journal of Chemical Physics. 1964. V. 41. №6. P. 1587-1591
2. D.Gignoux. Propriétés magnetiques des composés equiatomiques a structure FeB entre les métaux de terres rares et le nickel. Le Journal de Physique. 1974. T.35. p. 455-464.
3. Burnasheva V.V., Yartys V.A., Fadeeva N.V., Solov'ev S.P., Semenenko K.N. Zh. Neorg. Khim. 1982. T.27.pp.1112-1116.
4. J.-L. Bobet, E. Grigorova, B. Chevalier, M. Khrussanova, P. Peshev. Hydrogenation of CeNi: hydride formation, structure and magnetic properties. Intermetallics. 2006. V.14. I.2. pp.208-212.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ИМС RNi (R=Sm, Tb, Gd, Dy, Y)

Ярополов Ю.Л.*, **Вербецкий В.Н.**, **Соменков В.А.**⁽¹⁾

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет, Ленинские горы 3, Москва, 119992, Россия

⁽¹⁾РНЦ «Курчатовский институт», пл. Курчатова 1, Москва, 123182, Россия

Fax: (495)932-88-46 E-mail: yaropolov@inbox.ru

Введение

Известно, что никель образует эквиатомные соединения со всеми редкоземельными элементами. Среди этих соединений только YNi кристаллизуется в пространственной группе P2₁/c. Также выделяется ИМС TbNi. В зависимости от способа получения, TbNi может кристаллизоваться в пространственных группах Pnma или P2₁/m. Остальные соединения RNi обладают либо структурой CrB-типа (Пр.гр. Cmcm), либо структурой типа FeB (Пр.гр. Pnma) [1]. Несмотря на эти различия, соединения RNi образованы из одинаковых структурных элементов – тригональных призм с атомами никеля в центре и атомами R3M по вершинам, которые, различным образом располагаясь в пространстве, образуют эти структурные типы [2].

Взаимодействие ИМС RNi с водородом на данный момент исследовано не очень подробно. Известно, что интерметаллиды RNi взаимодействуют с водородом в относительно мягких условиях (комнатная температура и низкие давления водорода) и поглощают около трех атомов водорода на формульную единицу соединения. Практически все гидриды этих соединений кристаллизуются в структурном

типе CrB. Атомы водорода в структуре тройных гидридов могут занимать три типа пустот [3,4]. В позиции 8f атомы водорода имеют тетраэдрическую координацию [R₃Ni]. Позиции 4c соответствуют пустотам с огранкой тригональной бипирамиды [R₃Ni₂]. Гидриды с высоким содержанием водорода, кроме того, содержат атомы водорода в позициях 4b [Ni₂].

В данной работе было проведено исследование взаимодействия водорода с ИМС RNi (R=Gd, Tb, Dy, Sm, Y).

Результаты и обсуждение

Интерметаллические соединения RNi были получены сплавлением соответствующих металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. При расчете навесок редкоземельных металлов делались поправки на их потерю в процессе плавки. Для повышения гомогенности сплавов образцы переворачивались и переплавлялись 3-4 раза. Фазовый анализ и расчет параметров элементарных ячеек проводились по данным порошковой рентгеновской дифракции. Рассчитанные значения параметров ячеек полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры структуры ИМС RNi и гидридов.

Состав	Структура	Параметры ячейки, Å	Z	V, Å ³	ΔV/V, %
GdNi	CrB	a=3.778(4), b= 10.337(6), c=4.238(5)	4	165.54(3)	-
GdNiH _{3.2}	CrB	a=3.767(2), b=11.576(7), c=4.733(3)	4	206.45(2)	24.7
TbNi	TbNi (HT)	a=21.31(2), b=4.211(4), c=5.454(2), β = 97.43°	12	485.48(4)	-
TbNiH _{3.4}	CrB	a=3.742(2), b=11.516(6), c=4.707(3)	4	202.88(2)	25.4
DyNi	FeB	a=7.025(4), b=4.181(3), c=5.445(2)	4	159.94(2)	-
DyNiH _{3.4}	CrB	a=3.759(2), b=11.368(4), c=4.655(2)	4	199.00(2)	24.4
SmNi	CrB	a=3.782(3), b=10.375(4), c=4.301(2)	4	168.76(3)	-
SmNiH _{3.7}	CrB	a=3.791(2), b=11.644(4), c=4.761(2)	4	210.15(2)	24.5
YNi	FeB	a=7.149(2), b=4.124(4), c=5.511(3)	4	162.48(3)	-
YNiH _{3.9}	CrB	a=3.743(1), b = 11.46(1), c=4.675(2)	4	200.53(2)	23.4

Для получения гидридов использовалась установка типа Сиверса для гидрирования в области давлений до 100 атм. Образцы интерметаллидов помещались в автоклав, вакуумировались в течение часа, после чего в автоклав подавался водород небольшими порциями при комнатной температуре. Количество поглощенного водорода рассчитывалось по уравнению Ван-дер-Ваальса исходя из значений температуры, объема автоклава и давления в ходе гидрирования. Параметры элементарных ячеек полученных гидридов приведены в таблице 1. Следует отметить, что в ИМС CrB-типа сохраняется структура металлической матрицы при образовании гидридов. TbNi и интерметаллиды FeB-типа претерпевают структурные переходы при взаимодействии с водородом. Гидриды этих соединений также обладают структурой типа CrB. Во всех случаях образование гидридов сопровождается значительным увеличением объема элементарной ячейки (~25%). На рентгенограмме образца SmNiH_{3,7} кроме линий тройного гидрида присутствовали небольшие пики примесной фазы, которая была идентифицирована как гидрид самария состава SmH₂.

Для исследования структуры тройных гидридов аналогичным образом были получены дейтериды TbNiD_{3,4} и DyNiD_{3,4}. По результатам нейтронографических исследований было проведено уточнение структуры этих соединений методом Ритвельда с использованием пакета программ FullProf и определены позиции атомов дейтерия. Полученные результаты согласуются с

данными по структуре гидридов LaNiH_{3,7} [3] и CeNiH_{2,9} [4]. Атомы дейтерия занимают три типа позиций: 4(c) с огранкой [R₃Ni], 8(f)-[R₃Ni₂] и 4(b)-[Ni₂].

Выводы

Таким образом, выбранные ИМС легко взаимодействуют с водородом при комнатной температуре и низком давлении водорода. Тройные гидриды содержат более трех атомов водорода на формульную единицу соединения и кристаллизуются в структурном типе CrB. Эти выводы в целом соответствуют литературным данным для других соединений такого типа.

Литература

1. R.E.Walline, W.E.Wallace. Magnetic and structural characteristics of Lanthanide-Nickel compounds. The Journal of Chemical Physics. 1964. V. 41. №6. P. 1587-1591
2. D.Gignoux. Propriétés magnetiques des composés equiatomiques a structure FeB entre les métaux de terres rares et le nickel. Le Journal de Physique. 1974. T.35. p. 455-464.
3. Бурнашева В.В., Яртысь В.А., Фадеева Н.В., Соловьев С.П., Семенов К.Н. Нейтронографическое исследование дейтерида LaNiD_{3,7}. Ж. Неорг. Химии. 1982. Т.27.с.1112-1116.
4. J.-L. Bobet, E. Grigorova, B. Chevalier, M. Khrussanova, P. Peshev. Hydrogenation of CeNi: hydride formation, structure and magnetic properties. Intermetallics. 2006. V.14. I.2. pp.208-212.