

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕЙТЕРИДА $\text{LaNi}_5\text{D}_{9,5}$

Сахаров М.К. *, Агафонов С.С.⁽¹⁾, Антонов В.Е., Федотов В.К., Сагоян Л.И.

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия

⁽¹⁾ Российский национальный центр «Курчатовский институт»,

пл. Курчатова 1, 123333 Москва, Россия

*Факс: +7(496) 524 9701

E-mail: sakharov@issp.ac.ru

Введение

Гидрид LaNi_5H_x с $x \leq 6$ широко используется как материал для хранения водорода на протяжении нескольких десятилетий. Весьма давно, в 1973 году [1], было также предсказано, что содержание водорода в этом гидриде можно увеличить до $x > 6$, приложив высокое давление водорода. Несколько лет спустя [2] было обнаружено, что LaNi_5 действительно поглощает $x \approx 8$ водорода при давлении 1.4 кбар и комнатной температуре. Такое содержание водорода соответствует составу смеси бинарных гидридов $\text{LaH}_3 + 5\text{NiH}$, которые термодинамически устойчивы при условиях синтеза. Ни кристаллическая структура, ни фазовый состав образцов в работе [2] не изучались.

Нынешняя работа посвящена синтезу при высоких давлениях нового гидрида LaNi_5H_x с $x \approx 9.5$. Состав гидрида можно назвать «сверхстехиометрическим», поскольку ранее ни для одного интерметаллического соединения редкоземельного металла (R) с переходным металлом VI-VIII группы (M) не удавалось получать гидриды, содержащие больше водорода, чем смесь RH_3 и MH . Мы синтезировали как гидрид $\text{LaNi}_5\text{H}_{9,5}$, так и дейтерид $\text{LaNi}_5\text{D}_{9,5}$, изучили их термическую устойчивость в вакууме и исследовали кристаллическую структуру $\text{LaNi}_5\text{D}_{9,5}$ методами рентгеновской и нейтронной дифракции.

Результаты и обсуждение

Порошковые образцы $\text{LaNi}_5\text{H}_{9,5}$ и $\text{LaNi}_5\text{D}_{9,5}$ весом 0.8 г каждый были набраны из порций по 50 мг, полученных выдержкой LaNi_5 в атмосфере водорода/дейтерия при давлении 90 кбар и температуре 100 или 300°C в течение 48 час. По завершении гидрирования, полученная порция образца закаливалась до -170°C для предотвращения газовой выделению при последующем снижении давления до атмосферного, и от нее отбиралось несколько миллиграммов для анализа на содержание H или D методом термодесорбции в вакуум (Рис. 1). Образцы $\text{LaNi}_5\text{H}_{9,5}$ и $\text{LaNi}_5\text{D}_{9,5}$

набирались из порций с составами в диапазоне $x = 9.5 \pm 0.4$.

Как видно из Рис. 1, газовыделение начиналось при нагреве до $-100 \div -70^\circ\text{C}$, а в области комнатной температуры на кривых десорбции имелись плато $\Delta x = 0.3-0.4$. Выделение оставшегося количества газа $x \sim 6$ при дальнейшем нагреве зависело от температуры синтеза образца и было различным для двух использовавшихся изотопов водорода.

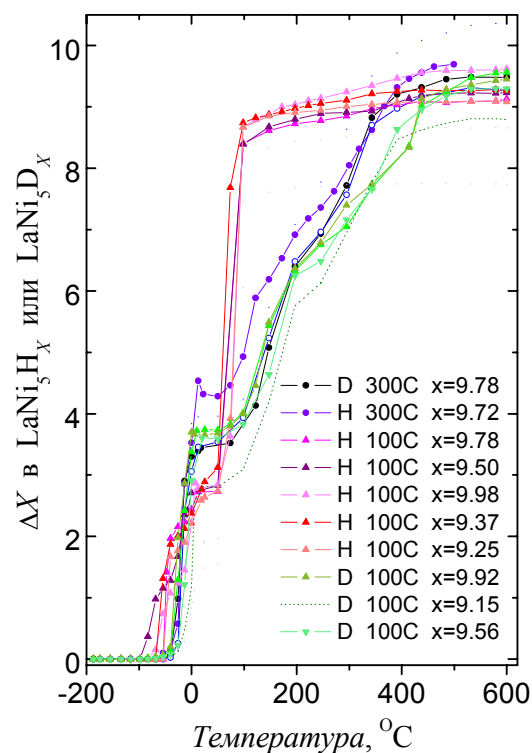


Рис.1. Выделение водорода/дейтерия из навесок LaNi_5H_x и LaNi_5D_x при нагреве в вакуумированном объеме со скоростью около $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Рентгеновское исследование закаленного образца $\text{LaNi}_5\text{D}_{9,5}$ проводилось при 90 К на дифрактометре Siemens D500, оснащенный азотным криостатом с загрузкой порошковых образцов без отогрева выше температуры жидкого N_2 . Полученную рентгенограмму (рис. 2) можно было в первом приближении промоделировать смесью двух кристаллических фаз,

$\text{LaNi}_2\text{D}_x + 3\text{NiD}_y$, параметры которых указаны на рис. 1.

Гидрогенолиз типичен для многих интерметаллических соединений. Двухфазная модель может обеспечить среднее содержание $x = 9.5$ дейтерия в образце, если взять $x \approx 7$ и $y \approx 1$. Оба состава допустимы с кристаллохимической точки зрения.

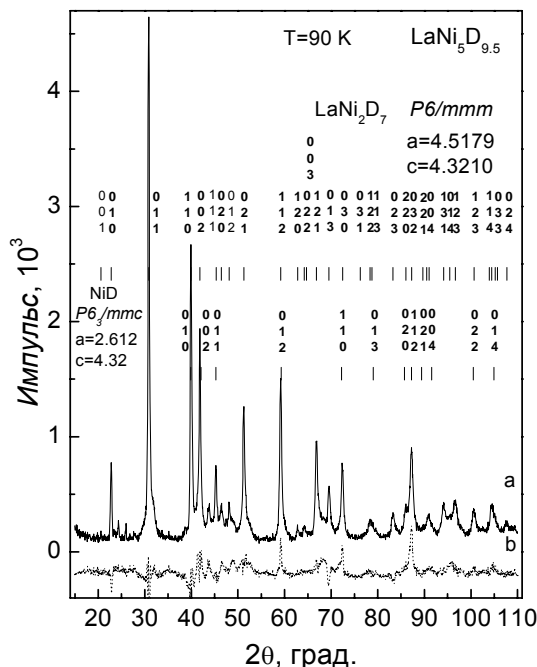


Рис. 2. Рентгенограмма образца $\text{LaNi}_5\text{D}_{9.5}$, синтезированного при давлении дейтерия 90 кбар и $T = 300^\circ\text{C}$ и промеренного при атмосферном давлении и 90 К на излучении $\text{Cu K}\alpha$ (сплошная кривая). Кривая из точек представляет разностный спектр, полученный при моделировании экспериментального спектра смесью гексагональных фаз $\text{LaNi}_2\text{D}_7 + 3\text{NiD}$.

Рентгеновская дифракция нечувствительна к положению атомов H или D в решетке металла. Поэтому кристаллическая структура дейтерида $\text{LaNi}_5\text{D}_{9.5}$ была дополнительно исследована методом дифракции нейтронов на дифрактометре DISK в Курчатовском институте.

В качестве первого шага в анализе полученной дифрактограммы (Рис. 3), мы проверили применимость двухфазной модели, полуколичественно описавшей рентгенограмму $\text{LaNi}_5\text{D}_{9.5}$ (Рис. 2).

С учетом кристаллохимических ограничений, атомы дейтерия могли занимать только октаэдрические междуузлия в металлической решетке NiD_x и два типа междуузлий (4h и 6k) в LaNi_2D_x . Модель заполнения октапоров в NiD (линия b на рис.3) не противоречила экспериментальному спектру. Вместе с тем, любой из

допустимых вариантов заполнения междуузлий в LaNi_2D_x не давал согласия с экспериментом.

В связи с этим, имеет смысл обратить внимание на наличие связи $A \approx a\sqrt{3}$ и $C \approx c$ между параметрами предложенных ячеек LaNi_2D_7 и NiD. Представляется вероятным, что образец $\text{LaNi}_5\text{D}_{9.5}$ был однофазен и имел сложную кристаллическую структуру с элементарной ячейкой, образованной из структурных единиц типа LaNi_2D_7 и NiD.

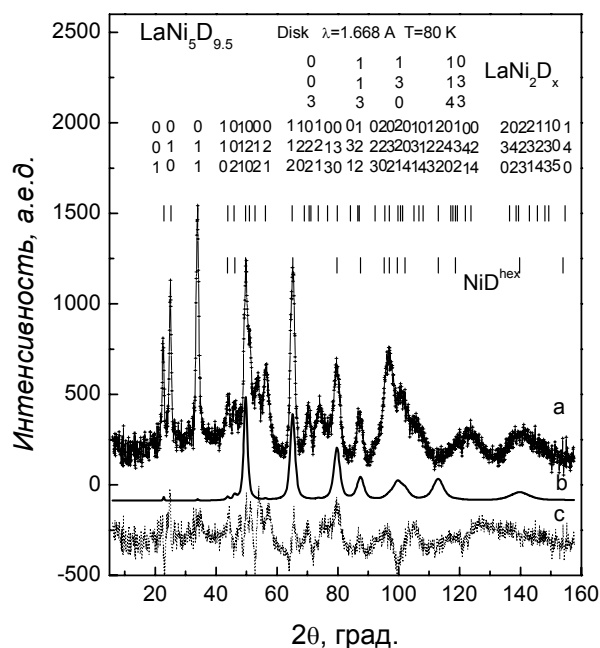


Рис. 3. Нейтронограмма порошкового образца $\text{LaNi}_5\text{D}_{9.5}$ (a); расчетный вклад от NiD (b) и пример разностной картины (c), полученной при моделировании экспериментального спектра структурой, составленной из фрагментов элементарных ячеек LaNi_2D_7 и NiD.

Выводы

При высоком давлении синтезирован новый, сверхстехиометрический гидрид $\text{LaNi}_5\text{D}_{9.5}$, и в результате рентгеновского и нейтрон-дифракционного исследования установлен базисный мотив его сложной кристаллической структуры.

Литература

- Anderson JL, Wallace TG, Bowman AL, Radosevich CL, and Courtney ML. Hydrogen absorption by AB_5 compounds. Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, LA-5320, 1973.
- Lakner JF, Uribe FS and Steward SA. Hydrogen and deuterium sorption by selected rare earth intermetallic compounds at pressures up to 1500 atm. J. Less-Common Metals, 72, 1980, p.87-105