

ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОДОРОДОМ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PrNi}_2\text{-H}$: ОТ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО К АМОРФНОМУ СОСТОЯНИЮ

© *А.В.Иродова, О.А.Лаврова, Г.В.Ласкова,
П.П.Паршин, А.Л.Шилов*

Российский научный центр «Курчатовский Институт»,
123182 Москва, Россия
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российской академии наук,
117907 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 31 января 1995 г.
В окончательной редакции 28 июня 1995 г.)

Проведено рентгеновское дифракционное исследование последовательности фазовых превращений при изменении температуры в системе $\text{PrNi}_2\text{-H}$ вплоть до ее полной аморфизации. Определены структуры кристаллических фаз PrNi_2 , PrNi_3 , Pr_2Ni_7 и PrNi_{15} , возникающих по мере снижения температуры и приближения к аморфному состоянию. Показано, что собственно аморфное состояние может рассматриваться как твердый раствор внедрения на основе сильно искаженной решетки исходного интерметаллида PrNi_2 . Предложен механизм водородной аморфизации.

Как известно [1], взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями: в некоторых случаях приводит к их аморфизации. Попытки понять природу и механизм этого удивительного явления, не встречающегося в гидридах металлов, начались практически сразу после его открытия (более 15 лет назад) [2] и продолжают до настоящего времени [3-9]. Замечено [4,9], что водородной аморфизации подвержены только нестабильные соединения, в которых по тем или иным причинам ослаблены межатомные связи. Видимо, поэтому переход их в аморфное состояние и последующая рекристаллизация (стимулируемая обычно нагреванием) осуществляются поэтапно через ряд превращений с образованием фаз, отличных от исходной [3,5-8]. В настоящей работе представлены результаты рентгеновского структурного исследования таких превращений в типичной аморфизующейся системе $\text{PrNi}_2\text{-H}$ [3,4], выполненного с целью прояснить механизм аморфизации.

Исходный интерметаллид PrNi_2 был синтезирован по методике, описанной в [9]. Реакцию его с водородом проводили в вакуумной установке [10]. Аморфный гидрид $\text{PrNi}_2\text{H}_{3,9}$ был получен при комнатной температуре, остальные образцы вблизи температур фазовых превращений

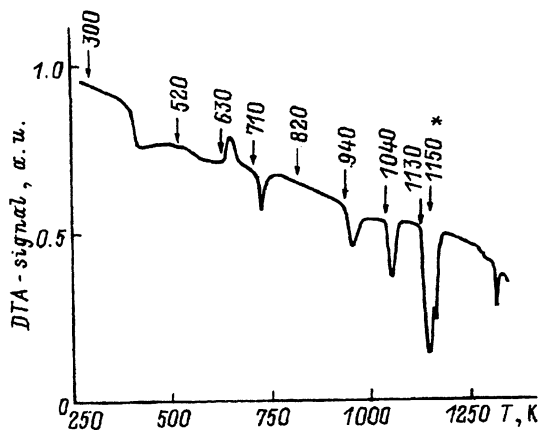


Рис. 1. ДТА-кривая, полученная при нагревании аморфного гидроксида $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.9}$.

Стрелками отмечены температуры синтеза образцов PrNi_2H_x , исследованных в настоящей работе. Звездочкой отмечена температура разложения PrNi_2 .

(520, 630, 710, 820, 940, 1040 и 1130 K), которые были заранее определены методом дифференциального термического анализа (рис. 1). Во всех случаях начальное давление водорода в реакционной камере не превышало 0.5 бар. Реакция считалась завершённой после прекращения падения давления в камере, что происходило тем быстрее, чем выше была температура (от двух суток при 300 K до 8 часов при 1130 K). Содержание водорода в образцах определяли по величине изменения давления и уточняли методом сжигания в токе кислорода [10]. Точность определения составов была не хуже $\Delta\text{H}/\text{PrNi}_2 = 0.05$. Структурные исследования были выполнены на воздухе при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение); при обработке данных использовали метод полнопрофильного анализа, реализованный в программе DBW3.2S [11]. Полученные результаты суммированы на рис. 2 и в таблице.

В дальнейшем в целях наглядности рассмотрение превращений проводится сверху вниз (от высоких температур к низким) в порядке, обратном тому, который имеет место при рекристаллизации аморфного гидроксида (рис. 1).

В согласии с [9] исходная структура PrNi_2 определена (см. таблицу) как дефектная кубическая фаза Лавеса ($C15$). Со структурной точки зрения нестабильность этого соединения выражается в наличии вакансий в Pr-подрешетке, за счет которых происходит адаптация решетки в целом к большим по размеру атомам празеодима [9]. При этом, однако, часть атомов все же оказывается на расстояниях, больших, чем в идеальной структуре ($C15$) [9], так что соответствующие межатомные связи, вероятно, ослаблены. Взаимодействие этой структуры с водородом происходит практически одновременно с ее образованием (сильный эндоэффект при 1130–1150 K на рис. 1).

В интервале температур 1130–1040 K (рис. 1) водород разрушает решетку PrNi_2 до PrNi_3 с выделением гидроксида празеодима (рис. 2, 1040 K). Структура PrNi_3 принадлежит к типу PuNi_3 и на нижней границе своего существования (1040 K) содержит почти 14% вакансий в Pr-подрешетке (см. таблицу), так что ее реальный состав близок к Pr_2Ni_7 .

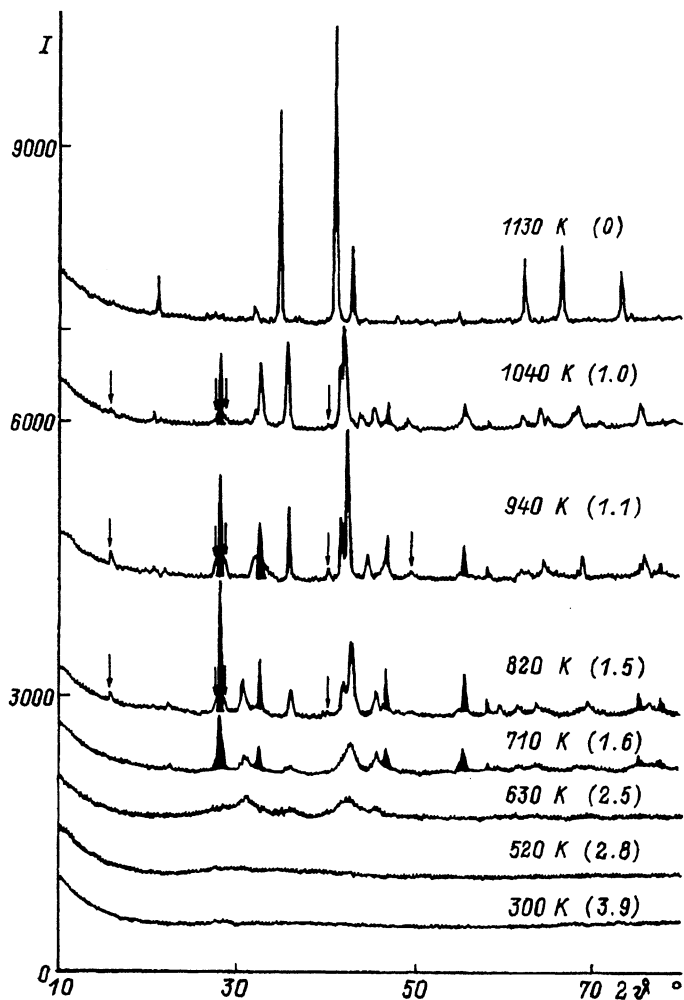


Рис. 2. Рентгенограммы образцов PrNi_2H_x , синтезированных при различных температурах (указаны справа).

В скобках указана величина x . Зачернены пики гидроксида празеодима; стрелками отмечены пики гидроксида празеодима, образовавшейся в результате взаимодействия образцов с воздуха.

При дальнейшем понижении температуры до 940 К (рис. 1) структура PrNi_3 несколько видоизменяется. Из сравнения ее дифракционной картины (рис. 2, 940 К) с данными [13] можно заключить, что здесь возникает сверхструктура Pr_2Ni_7 (см. таблицу). Хотя конкретный вид этой сверхструктуры пока не определен, с большой вероятностью можно утверждать, что в основе ее лежит упорядочение вакансий в Pr -подрешетке.

В области еще более низких температур (940–710 К) (рис. 1) водород разрушает решетку интерметаллида до PrNi_5 (см. таблицу) с выделением того же гидроксида празеодима. При этом по мере снижения температуры процесс распада все более замедляется, и на нижней границе (при 710 К) обе структуры PrNi_5 и PrH_2 едва сформированы (ср. дифракционные картины при 820 и 710 К на рис. 2).

Структурные характеристики (структурный тип, пространственная группа, периоды решетки a , c (в Å), позиционные параметры x , y , z , заселенность позиций p) интерметаллических фаз, реализующихся в системе $\text{PrNi}_2\text{-H}$ при разных температурах

1130–1150 K	1040–1130 K
$\text{Pr}_{0.98}\text{Ni}_2$ Сверхструктура на основе кубической фазы Лавеса $F-43m$ $a = 14.578 = 2 \cdot 7.289$ $\text{Pr}(4a) \quad p = 0.678$ $\text{Pr}(4b) \quad p = 1$ $\text{Pr}(16e) \quad x = 0.6272, \quad p = 1$ $\text{Pr}(24g) \quad x = 0.0038, \quad p = 1$ $\text{Ni}(16e) \quad x = 0.3102, \quad p = 1$ $\text{Ni}(16e) \quad x = 0.8114, \quad p = 1$ $\text{Ni}(48h) \quad x = 0.0670, \quad z = 0.8149, \quad p = 1$ $\text{Ni}(48h) \quad x = 0.0646, \quad z = 0.3132, \quad p = 1$ $R_I = 7.08 \%$	$\text{Pr}_{0.86}\text{Ni}_3$ Тип PuNi_3 [12] $R-3m$ $a = 5.028, \quad c = 24.794$ $\text{Pr}(3a) \quad p = 1$ $\text{Pr}(6c) \quad z = 0.1389, \quad p = 0.795$ $\text{Ni}(3b) \quad p = 1$ $\text{Ni}(6c) \quad z = 0.3287, \quad p = 1$ $\text{Ni}(18h) \quad x = 0.5038, \quad z = 0.0809, \quad p = 1$ $R_I = 4.35 \%$
940–1040 K	710–940 K
Pr_2Ni_7 Сверхструктура типа $\text{Nd}_2\text{Ni}_7(\text{II})$ [13] ? $a = 5.01, \quad c = 97.57 = 4 \cdot 24.39$	PrNi_5 [14] $P6/mmm$ $a = 4.978, \quad c = 3.979$ $R_I = 6.47 \%$

П р и м е ч а н и е. R_I — интегральный фактор недостоверности определения структуры [11].

Превращение при 630 K в отличие от рассмотренных выше необратимо по температуре: здесь мы вступаем в область аморфного состояния (экзоэффект, соответствующий кристаллизации, при 630–650 K на рис. 1). До сих пор основным аккумулятором водорода в системе PrNi_2H_x естественно было считать гидрид празеодима; тем более, что его количество непрерывно увеличивалось с составом x (рис. 2, 1040–710 K). Теперь картина принципиально изменилась. Хотя водорода в системе стало намного больше (величина x выросла почти на 60% (от 1.6 до 2.5) при понижении температуры гидрирования всего на 80 K), гидрид празеодима практически полностью исчез, и просматривается только мотив структуры PrNi_5 (рис. 2, 630 K). Отсюда можно заключить, что в аморфной фазе гидрид празеодима как индивидуальное соединение с ГЦК-решеткой «растворился», и сохранились только фрагменты структуры PrNi_5 . При этом не очевидно, каким образом удерживается водород в системе.

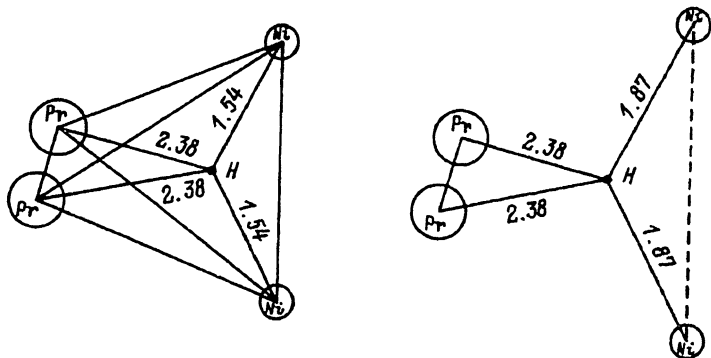


Рис. 3. Предполагаемое расположение атомов металла и водорода в гипотетическом кристалле (слева) и аморфной фазе (справа) PrNi_2H_x .

Еще более удивительным на этом фоне выглядит то, что с понижением температуры аморфный гидрид PrNi_2H_x продолжает поглощать водород до состава $x \approx 4$ (растянутый обратимый переход в районе 400 К на рис. 1), причем, судя по дифракционной картине (рис. 2, 520, 300 К), без каких-либо видимых изменений в металлической матрице. Этот состав намного превышает тот ($x = 3$), который можно ожидать, даже если весь входящий в решетку PrNi_2 празеодим связать с водородом в предельно насыщенной форме PrH_3 (никель не взаимодействует с водородом в этих условиях [15]). Напрашивается вывод о том, что в аморфной фазе не празеодим как таковой, а металлическая матрица в целом удерживает водород. Механизм этого, возможно, следующий.

Как было показано в [16], в изоструктурных с PrNi_2 фазах Лавеса, растворяющих водород по типу внедрения, без разрушения кристаллической решетки, межатомные расстояния металл-водород сохраняются практически такими же, как в бинарных гидридах. Если распространить это наблюдение на аморфные гидриды (что кажется вполне естественным), то можно заключить, что в PrNi_2H_x расстояния Pr-H и Ni-H близки к тем, которые реализуются в PrH_{2-3} (2.38 Å) [17] и NiH (1.87 Å) [18].

Кроме того, известно [19,20], что в фазах Лавеса AB_2 наиболее предпочтительной для водорода является тетраэдрическая координация $2\text{A} + 2\text{B}$. Атомы водорода внутри этих тетраэдров локализуются таким образом, что со всеми окружающими атомами металла устанавливаются правильные (в упомянутом выше смысле) химические связи. Сами тетраэдры при этом несколько увеличиваются в объеме. Концентрационный коэффициент линейного расширения решетки в таких гидридах $\frac{1}{a} \frac{da}{dc_{\text{H}}}$ ($c_{\text{H}} = \text{H/Me}$) обычно не превышает 0.05 [20] (по-видимому, при более высоких его значениях связи между атомами металла уже начинают рваться), а предельно достижимая концентрация водорода соответствует составу AB_2H_4 [21].

В случае PrNi_2H_x ситуация не столь простая. Если в рамках структуры PrNi_2 , исходя из известных расстояний Pr-H и Ni-H , попытаться найти позиции для атомов водорода внутри междоузлий $2\text{Pr} + 2\text{Ni}$, то

окажется, что таких позиций не существует. Даже в предельно растянутой решетке (при максимальном значении $\frac{1}{a} \frac{da}{dc_H} = 0.05$ и максимальном составе $x = 4$) невозможно одновременно согласовать все расстояния металл-водород: либо Pt-H, либо Ni-H будут намного короче, чем в бинарных гидридах. На рис. 3, слева в качестве иллюстрации показан случай, когда сохраняются расстояния Pt-H для наиболее активного по отношению к водороду элемента, при этом расстояния Ni-H укорочены почти на 18%. Таким образом, единственная возможность образования гидроида в системе PtNi₂-H — это разрыв связей между атомами металла, как минимум Pt-Ni, что соответствует наименьшему искажению междоузлий 2Pt + 2Ni (рис. 3, справа). Но даже в этом случае решетка в целом настолько сильно деформируется, что практически можно говорить о ее аморфизации: смещения атомов достигают 5% от периода, что сопоставимо с величиной смещений при плавлении.

Если подвижность атомов металла позволяет (температура достаточно высока), то в процессе такой аморфизации гидрид празеодима может выделиться как самостоятельное соединение и образовать собственную ГЦК-решетку (рис. 2, 710–1040 К). Если же диффузия заторможена (при низких температурах), то этот гидрид останется существовать на атомном уровне внутри «междоузлий» 2Pt + 2Ni сильно искаженной матрицы PtNi₂ (в виде связей Pt-H) (рис. 3, справа). Примечательно, что в этом случае максимально достижимый состав AB₂N₄ [21] как раз соответствует тому, который наблюдается экспериментально (рис. 2, 300 К). Становится понятным также, почему на начальной стадии кристаллизации (рис. 2, 630 К) ГЦК-структура гидроида празеодима отсутствует и проявляются только фрагменты структуры PtNi₅. В отличие от первой они содержатся в решетке PtNi₂ в готовом виде [12], как, впрочем, и фрагменты последующих, проявляющихся при более высоких температурах, структур PtNi₃ и Pt₂Ni₇ [12].

Наконец, остановимся кратко на обстоятельстве, благодаря которому становятся возможными рассмотренные здесь превращения (подробный термодинамический анализ см. в [22]). Это почти двукратное превышение энергии связи водород-празеодим в гидроиде празеодима (энтальпия образования PtH₂ составляет 208, а PtH₃ — 250 кДж/мол [17]) над энергией связи металл-металл в структуре PtNi₂ (энтальпия образования 112.8 кДж/мол [23]). Таким образом, разрушение структуры PtNi₂ при ее контакте с водородом фактически предопределено, поскольку другого способа образования связей празеодим-водород, как выяснилось, нет. Какое конкретно превращение реализуется — зависит от условий (рис. 2). Очень вероятно, однако, что в любом случае ему предшествует переходный процесс, когда образование гидроида идет на атомном уровне в рамках прежней, но сильно искаженной матрицы. Возникающее при этом аморфное состояние является, естественно, метастабильным. Будучи зафиксированным в условиях заторможенной кинетики (при достаточно низкой температуре), оно все равно рано или поздно распадется. И совсем не очевидно, какая из структур (PtNi₅, PtNi₃ или Pt₂Ni₇) проявится при этом как дополнение к гидроиду празеодима, поскольку все они, по сути, являются производными от исходной структуры PtNi₂.

Авторы признательны В.А. Соменкову, И.И. Борисову и М.Г. Землянову за полезные обсуждения, В.Г. Федорову за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-02-05988).

Список литературы

- [1] Flangan T.B., Oates W.A. In: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*. Springer-Verlag Berlin (1988). P. 49-85.
- [2] Shaltiel D. *J. Less-Comm. Met.* **62**, 407 (1978).
- [3] Aoki K., Yamamoto T., Masumoto T. *Scr. Metall.* **21**, 1, 27 (1987).
- [4] Aoki K., Masumoto T. *Nippon Kinzoku Gakkai Kaiho* **28**, 10, 803 (1989).
- [5] Paul-Boncour V., Lartigue C., Percheron-Guegan A., Achard J.C., Pannetier J. *J. Less-Comm. Met.* **143**, 301 (1988).
- [6] Aoki K., Yanagitani A., Masumoto T., Chattopadhyay K. *J. Less-Comm. Met.* **147**, 105 (1989).
- [7] Kanematsu K., Sugiyama T., Sekine M., Okagaki T., Kobayashi K.I. *J. Less-Comm. Met.* **147**, 9 (1989).
- [8] Шилов А.Л. *ЖНХ* **36**, 9, 2228 (1991).
- [9] Latroche M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A. *Z. Phys. Chem.* **179**, 261 (1993).
- [10] Борисов И.И., Глазков В.П., Иродова А.В., Лаврова О.А., Ласкова Г.В., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Препринт ИАЭ-4108/9. М. (1985).
- [11] Wiles D., Young R. *J. Appl. Cryst.* **14**, 149 (1981).
- [12] Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. М. (1971). 531 с.
- [13] Virkar A.V., Raman A. *J. Less-Comm. Met.* **16**, 59 (1968).
- [14] Bushow K.H.J. *Rep. Progr. Phys.* **40**, 1179 (1977).
- [15] Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. *ДАН СССР* **229**, 2, 391 (1976).
- [16] Иродова А.В., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. *ФТТ* **25**, 10, 3196 (1983).
- [17] Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. В кн.: *Соединения редкоземельных элементов: Гидриды, бориды, карбиды*. М. (1983). С. 15.
- [18] Иродова А.В., Глазков В.П., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г. *Кристаллография* **33**, 3, 769 (1988).
- [19] Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семененко К.Н. *Успехи химии* **L11**, 4, 529 (1983).
- [20] Yvon K., Fischer P. In: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*. Springer-Verlag Berlin (1988). P. 87-138.
- [21] Somenkov V.A., Irodova A.V. *J. Less-Comm. Met.* **101**, 481 (1984).
- [22] Shilov A.L., Kost M.E., Kuznetsov N.T. *J. Less-Comm. Met.* **147**, 185 (1989).
- [23] Кудев С.В. Автореф. канд. дис. М. (1984).