

HYDROGENATION OF Gd(Mn,Al)₂, Tb(Mn,Al)₂ AND Tb(Fe,Al)₂ LAVES PHASES

Myakush O.V.¹, Denys R.V.², Koval'chuck I.V.², Verbovitsky Yu.V.¹,
Zavaliy I.Yu.², Kotur B.Ya.¹

⁽¹⁾ Lviv I. Franko National University, 6, Kyryla and Mefodiya St., 79005 Lviv, Ukraine

⁽²⁾ Physico-mechanical institute of NAS Ukraine, 5, Naukova St., 79601, Lviv, Ukraine

Introduction

The interaction of hydrogen with RE-based AB₂ intermetallic compounds with Laves phase structure was a scope of many studies regarding both the influence of hydrogen on structural and magnetic characteristics as well as their possible usage as efficient hydrogen storage material [1]. The hydrogen-induced amorphization of such phases [2] and high magnetostriction values for REFe₂ compounds [3] attract the highest interest. The systematic studies of hydrogenation of Al-substituted quasibinary Laves phases have not been carried out before. In this work we study the formation of hydrides by AB₂ Laves phases on the basis of Gd and Tb, in which aluminium partially substitutes for d-metal (Mn, Fe).

Experimental results

The compounds from RE-Mn-Al and RE-Fe-Al systems with MgCu₂ and MgZn₂ types structures were synthesized and characterized by XRD. All hydrides were synthesized at room temperature under 0.12 Mpa hydrogen pressure in autoclave after activation of samples in vacuum at 350–400 °C. The amount of absorbed hydrogen was determined volumetrically. Crystallographic parameters of the parent Gd(Mn,Al)₂, Tb(Mn,Al)₂ and Tb(Fe,Al)₂ compounds and their saturated hydrides, as well as their hydrogen absorption capacity are presented in Table. The crystal structure of some hydrides had been refined by the Rietveld method with the use of FullProf program.

Table. Crystallography characteristics of Gd(Mn,Al)₂, Tb(Mn,Al)₂ and Tb(Fe,Al)₂ parent compounds and their saturated hydrides

Composition	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Δ <i>V</i> / <i>V</i> , %	H/M
Gd _{33.5} Mn _{61.5} Al ₅	7.806(3)	475.6		
Gd _{33.5} Mn _{61.5} Al ₅ H ₁₄₀	8.207(2)	552.8	16.2	1.4
Gd _{33.5} Mn ₅₀ Al _{16.5}	7.838(2)	481.5		
Gd _{33.5} Mn ₅₀ Al _{16.5} H ₁₁₅	8.069(2)	525.4	9.12	1.15
Tb _{33.5} Mn _{61.5} Al ₅	7.708(1)	457.9		
Tb _{33.5} Mn _{61.5} Al ₅ H _{141.9}	8.164(8)	544.1	18.8	1.42
Tb _{33.5} Mn ₅₀ Al _{16.5}	7.761(1)	467.5		
Tb _{33.5} Mn ₅₀ Al _{16.5} H ₁₁₇	8.053(4)	522.2	11.7	1.17

Composition	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Δ <i>V</i> / <i>V</i> , %	H/M
Tb _{33.3} Fe _{56.7} Al ₁₀	7.4283(3)	–	409.89(3)	–	
Tb _{33.3} Fe _{56.7} Al ₁₀ H _{106.3}	7.919(1)	–	496.7(2)	21.2	1.06
Tb _{33.3} Fe _{51.7} Al ₁₅	7.4618(3)	–	415.47(3)	–	
Tb _{33.3} Fe _{51.7} Al ₁₅ H _{99.8}	7.8968(5)	–	492.44(5)	18.5	1.00
Tb _{33.3} Fe _{41.7} Al ₂₅	5.3435(4)	8.7170(7)	215.55(3)	–	
Tb _{33.3} Fe _{41.7} Al ₂₅ H _{80.2}	5.5273(3)	9.1697(5)	242.61(2)	12.6	0.80
Tb _{33.3} Fe _{36.7} Al ₃₀	5.3776(4)	8.7419(7)	218.93(3)	–	
Tb _{33.3} Fe _{36.7} Al ₃₀ H _{75.45}	5.513(1)	9.124(3)	240.2	9.72	0.75

Conclusions

Under selected hydrogenation conditions Gd(Mn,Al)₂, Tb(Mn,Al)₂ and Tb(Fe,Al)₂ absorb hydrogen without amorphization, all hydrides preserve the structure of original metallic matrix. Hydrogen absorption capacity decrease linearly for Gd(Tb)Mn_{2-x}Al_x from 1.433 (*x*=0) to 1.15–1.17 H/M (*x*=0.5) and for TbFe_{2-x}Al_x from ~1.27 (*x*=0) to 0.75 (*x*=0.9).

References

1. V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan. The influence of hydrogen on the magnetic properties of

intermetallic compounds: YFe₂-D₂ system as an example. *J. Alloys Compounds*, 1999, 293-295: 237-242.

2. M. Dilixiati, K. Kanda, K. Ishikawa, K. Aoki. Hydrogen-induced amorphization in C15 Laves phases RFe₂. *J. Alloys Compounds*, 2002, 337: 128-135.

3. K. Itoh, K. Kanda, K. Aoki *et al.* X-ray and neutron diffraction studies of atomic scale structure of crystalline and amorphous TbFe₂D_x. *J. Alloys Compounds*, 2003, 348: 167-172.

ГИДРИРОВАНИЕ ФАЗ ЛАВЕСА $Gd(Mn,Al)_2$, $Tb(Mn,Al)_2$ И $Tb(Fe,Al)_2$

Мякуш О.В.¹, Денис Р.В.², Ковальчук И.В.², Вербовицкий Ю.В.¹,
Завалий И.Ю.², Котур Б.Я.¹

⁽¹⁾ Львовский национальный университет им. И.Франка, 79005 Львов, ул.Кирилла и Мефодия, 6
⁽²⁾ Физико-механический институт НАН Украины, 79601 Львов, ул.Научная, 5.

Введение

Взаимодействию водорода с интерметаллическими соединениями AB_2 на основе РЗМ со структурой фа Лавеса исследователями уделялось большое внимание как с точки зрения влияния водорода на структурные и магнитные характеристики так и возможного их использования в качестве эффективных поглотителей водорода [1]. Особенно большой интерес вызывает водородиндуцированная аморфизация таких фаз [2] и высокие значения магнитострикции соединений R_3MFe_2 [3]. Системные исследования гидридов Al-замещенных квазибинарных фаз Лавеса ранее не проводились. В данной работе нами исследовано гидридообразование фаз Лавеса AB_2 на основе Gd и Tb, в которых произведена частичная замена d-металла (Mn, Fe) на алюминий.

Экспериментальные результаты

Синтезированы соединения со структурой $MgCu_2$ и $MgZn_2$ в системах РЗМ-Mn-Al и РЗМ-Fe-Al, проведен рентгеновский фазовый анализ. Синтез всех гидридов проводили при комнатной температуре и давлении водорода в автоклаве 0.12 МПа, после активации образцов в вакууме при 350–400 °С. Количество поглощенного водорода измеряли волюметрическим методом. В таблице представлены кристаллографические параметры исходных соединений $Gd(Mn,Al)_2$, $Tb(Mn,Al)_2$ и $Tb(Fe,Al)_2$ и их насыщенных гидридов, приведены значения водородсорбционной емкости. Для избранных гидридов проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда с помощью программы FullProf.

Таблица. Кристаллографические характеристики исходных соединений $Gd(Mn,Al)_2$, $Tb(Mn,Al)_2$ и $Tb(Fe,Al)_2$ и их насыщенных гидридов

Состав	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	H/M
$Gd_{33.5}Mn_{61.5}Al_5$	7.806(3)	475.6		
$Gd_{33.5}Mn_{61.5}Al_5H_{140}$	8.207(2)	552.8	16.2	1.4
$Gd_{33.5}Mn_{50}Al_{16.5}$	7.838(2)	481.5		
$Gd_{33.5}Mn_{50}Al_{16.5}H_{115}$	8.069(2)	525.4	9.12	1.15
$Tb_{33.5}Mn_{61.5}Al_5$	7.708(1)	457.9		
$Tb_{33.5}Mn_{61.5}Al_5H_{141.9}$	8.164(8)	544.1	18.8	1.42
$Tb_{33.5}Mn_{50}Al_{16.5}$	7.761(1)	467.5		
$Tb_{33.5}Mn_{50}Al_{16.5}H_{117}$	8.053(4)	522.2	11.7	1.17

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	H/M
$Tb_{33.3}Fe_{56.7}Al_{10}$	7.4283(3)	–	409.89(3)	–	
$Tb_{33.3}Fe_{56.7}Al_{10}H_{106.3}$	7.919(1)	–	496.7(2)	21.2	1.06
$Tb_{33.3}Fe_{51.7}Al_{15}$	7.4618(3)	–	415.47(3)	–	
$Tb_{33.3}Fe_{51.7}Al_{15}H_{99.8}$	7.8968(5)	–	492.44(5)	18.5	1.00
$Tb_{33.3}Fe_{41.7}Al_{25}$	5.3435(4)	8.7170(7)	215.55(3)	–	
$Tb_{33.3}Fe_{41.7}Al_{25}H_{80.2}$	5.5273(3)	9.1697(5)	242.61(2)	12.6	0.80
$Tb_{33.3}Fe_{36.7}Al_{30}$	5.3776(4)	8.7419(7)	218.93(3)	–	
$Tb_{33.3}Fe_{36.7}Al_{30}H_{75.45}$	5.513(1)	9.124(3)	240.2	9.72	0.75

Выводы

Процесс поглощения водорода фазами Лавеса $Gd(Mn,Al)_2$, $Tb(Mn,Al)_2$ и $Tb(Fe,Al)_2$ при выбранных условиях происходит без аморфизации, все синтезированные гидриды сохраняют структуру исходной металлической матрицы. Водородсорбционная емкость линейно уменьшается для $Gd(Tb)Mn_{2-x}Al_x$ от 1.433 ($x=0$) до 1.15–1.17 H/M ($x=0.5$) и для $TbFe_{2-x}Al_x$ от ~1.27 ($x=0$) до 0.75 ($x=0.9$).

Литература

1. V.Paul-Boncour, A.Percheron-Guegan. The influence of hydrogen on the magnetic properties

of intermetallic compounds: YFe_2-D_2 system as an example. J. Alloys Compounds, 1999, 293-295: 237-242.

- M.Dilixiati, K.Kanda, K.Ishikawa, K.Aoki. Hydrogen-induced amorphization in C15 Laves phases RFe_2 . J. Alloys Compounds, 2002, 337:128-135.
- K.Itoh, K.Kanda, K.Aoki *et al.* X-ray and neutron diffraction studies of atomic scale structure of crystalline and amorphous $TbFe_2D_x$. J. Alloys Compounds, 2003, 348:167-172.