

X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF HYDRIDES IN SYSTEMS HYDROGEN-LaNi_{5-x}M_x, WHERE M-Al, Sn, x<0,3

Elena A. Filatova^{*}, Nataliya A. Yakovleva, **Kirill N. Semenenko**

Department of High Pressure Chemistry and Physics, Chemical Faculty MSU,
Leninskie Gory, 119899, Moscow, Russia

INTRODUCTION

A lot of papers concerned with the interaction of hydrogen gas with intermetallic compounds (IMCs) of CaCu₅-type containing atoms of the non-transition elements of the III and IV groups namely Sn, Al and Si have been published for last ten years. These alloys are of a great interest because of their promising technological characteristics, such as high absorption capacity, low equilibrium pressure of hydrogen dissociation and low hysteresis of the absorption and desorption pressures in the plateau area of the P-C-T-diagrams [1-3].

It is known, that the thermodynamics of the interaction of hydrogen gas with intermetallic compounds is based on the crystal structure of the IM compounds and their hydrides [4]. So in present work the hydrides of the LaNi_{4,9}Al_{0,1}, LaNi_{4,9}Sn_{0,1}, LaNi_{4,75}Al_{0,25}, LaNi_{4,8}Sn_{0,2} IMCs with different concentration of hydrogen were investigated by X-ray diffraction analysis.

RESULTS and DISCUSSION

The samples of the investigated IMCs were prepared from high pure metals by arc-melting in the argon atmosphere. After melting the alloys samples were chemically analyzed. The data of the chemical analysis showed that the composition of the samples well corresponded to the required alloys formula. X-ray analysis was carried out on the X-ray diffractometre DRON-2 with copper cathode by standard powder method. Before X-ray analysis the surface of the hydride samples was contaminated by CO under 10-12 atm to eliminate the hydrogen desorption.

The X-ray analysis results showed that the substitution of the Ni with Al or Sn atoms in the LaNi₅ crystal lattice increased the length of the α -solid solution area till 0,9-1,1 H/IMC. The formation of α -phase in LaNi_{4,75}Al_{0,25}-H₂ and LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H₂ systems do not resulted in the expansion of crystal lattice of these IMCs. It was found that the unit cell parameters of these alloys was not changed at the α -phase formation. The data of the X-ray analysis for LaNi_{4,9}Al_{0,1}-H₂ and

LaNi_{4,9}Sn_{0,1}-H₂ systems showed that the formation of the α -solid solution phase in such systems was accompanied by increasing of the unit cell volume of 1,2 or 1,0%.

Atomic radii of aluminum ($r_{Al}=0,143$ nm) and tin ($r_{Sn}=0,158$ nm) are more higher than radius of nickel atom ($r_{Ni}=0,124$ nm), so the partial substitution of nickel with atoms of these elements results in the expansion of crystal lattice of the investigated IMCs of 1-3% in comparison with LaNi₅. Hence the 6m and 12n tetrahedral interstitial holes, which do not contain atoms of non-transition metal, become larger too. According to the literature [5], in α -phase hydrogen atoms occupy, as a rule, the tetrahedral sites 6m and 12n, and a size of these interstitial holes are 0,025-0,030 nm.

According to the experimental results, the unit cell volumes of the LaNi_{4,75}Al_{0,25} and LaNi_{4,8}Sn_{0,2} IMCs increase on 1,7 and 2,2% in comparison with LaNi₅.

On the base of x-ray data for the LaNi_{4,75}Al_{0,25} and LaNi_{4,8}Sn_{0,2} alloys we can assume that in the systems IMC-H₂ containing about 5% of non-transition metal, size of the interstitial sites 6m and 12n considerably exceeds the critical value (0,025-0,030nm). So when hydrogen atoms occupy such large interstitial sites they do not increase and hence the expansion of crystal lattice do not occur too.

The unit cell volume for LaNi_{4,9}Al_{0,1} and LaNi_{4,9}Sn_{0,1} compounds increase only on 0,5 and 1,2% in comparison with LaNi₅. The size of the 6m and 12n sites in crystal lattice of these alloys, likely, are smaller than the effective radius of hydrogen atoms. So the occupation of hydrogen atoms of these sites in crystal lattice is accompanied with increasing of site size and as result the unit cell volume for LaNi_{4,9}Al_{0,1} and LaNi_{4,9}Sn_{0,1} IMCs increases too.

Present work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 00-15-97457, 99-03-32626, 01-03-06237) and the

^{*} E-mail: vitkuznlen@mtu-net.ru.

Russian Federal Program «Integration» (grant A-0113).

REFERENCES

1. Luo S., Clewley J.D., Flanagan T.B., Bowman R.C., Wade L.A. Further studies of the isotherms of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{-H}$ for $x=0-0,5$. *J. Alloys and Compounds* 1998;267:171-181.
2. Srivastava S., Srivastava O.N. Investigations on synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of the spin-and thermal-melted versions of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) hydrogen storage materials. *J. Alloys and Compounds* 1998;267:240-245.
3. Mendelsohn M.M., Gruen D.M., Dwight A.E. The effect of aluminum addition on the structural and hydrogen absorption properties of AB_5 alloys with particular reference to the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ternary alloy system. *J. Less-Common Met.* 1979;63:193-207.
4. Lundin C.E., Linch F.E., Magee C.B. A correlation between the interstitial hole size in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds. *J. Less-Common Met.* 1977;56:19-37.
5. Семенов К.Н., Бурнашева В.В., Яковлева Н.А., Ганич Е.А. Валентное состояние водорода в гидридах интерметаллических соединений. *Изв. АН. Серия химическая* 1998;(2):214-217.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ГИДРИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ «H₂- LaNi_{5-x}M_x», ГДЕ M-Al, Sn; x<0,3

Е.А. Филатова*, Н.А. Яковлева, К.Н. Семененко

Кафедра химии и физики высоких давлений Химического ф-та МГУ,
Ленинские горы, 119899, г. Москва, Россия

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие появилось большое количество работ, посвященных исследованию взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями (ИМС) состава LaNi_{5-x}M_x, содержащими атомы р-элементов III и IV групп периодической системы. Особенно большое внимание уделяется изучению ИМС, в состав которых входят олово, алюминий или кремний. Интерес к таким сплавам вызван прежде всего их хорошими технологическими характеристиками: высокой абсорбционной емкостью, низким равновесным давлением диссоциации водорода и незначительным гистерезисом давлений в двухфазной области [1-3].

В настоящей работе был проведен рентгенофазовый анализ гидридов различного состава по водороду образцов ИМС LaNi_{4,9}Al_{0,1}, LaNi_{4,9}Sn_{0,1}, LaNi_{4,75}Al_{0,25}, LaNi_{4,8}Sn_{0,2}, поскольку термодинамика взаимодействия в системе «ИМС-водород» во многом определяется строением кристаллической решетки интерметаллических соединений и их гидридов [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использованные в работе образцы ИМС готовили электродуговой плавкой из шихты металлов высокой чистоты. После плавки для всех изучаемых соединений был проведен химический анализ, результаты которого показали, что стехиометрия полученных сплавов соответствует заданной формуле. Рентгенофазовый анализ проводили стандартным методом порошка на дифрактометре ДРОН-2 с медным катодом. Перед съемкой образцы гидридов обрабатывали СО под давлением 10-12 атм для предотвращения десорбции водорода.

Результаты РФА показали, что внедрение в кристаллическую решетку LaNi₅ атомов алюминия или олова увеличивает протяженность однофазной области α-твердого раствора до 0,9-1,1 ат. Н/ф.е. ИМС

для соединений различного состава. Также было обнаружено, что образование α-фазы в системах LaNi_{4,75}Al_{0,25}-H₂ и LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H₂ происходит без расширения кристаллической решетки ИМС. Параметры образующейся в данных системах α-фазы практически не отличаются от параметров элементарной ячейки исходных ИМС. При образовании α-твердого раствора водорода в кристаллической решетке соединений LaNi_{4,9}(Al(Sn))_{0,1} наблюдалось изменение объема элементарной ячейки по сравнению с исходными ИМС на 1,2 и 1,0% соответственно.

Радиусы атомов алюминия (r_{Al}=0,143 нм) и олова (r_{Sn}=0,158 нм) в значительной мере превышают радиус атома никеля (r_{Ni}=0,124 нм), поэтому замещение атомов никеля атомами этих элементов вызывает расширение кристаллической решетки исследуемых ИМС по сравнению с LaNi₅ на 1-3%. Расширение кристаллической решетки в свою очередь приводит к увеличению размера тетраэдрических пустот 6m и 12n, в огранке которых отсутствуют атомы переходного металла. При образовании α-твердого раствора в кристаллической решетке LaNi₅ атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты 6m и 12n, размер которых составляет 0,25-0,30 Å [5].

Согласно полученным в работе результатам, объемы кристаллической решетки ИМС LaNi_{4,75}Al_{0,25} и LaNi_{4,8}Sn_{0,2} составляют 87,3 и 87,7 Å, соответственно, что на 1,7 и 2,2 % больше объема элементарной ячейки LaNi₅.

Поскольку в системах LaNi_{4,75}Al_{0,25}-H₂ и LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H₂ образование α-фазы происходит без расширения кристаллической решетки исходного ИМС, можно предположить, что при замещении в элементарной ячейке LaNi₅ около 5 ат. % никеля атомами переходного металла размер тетраэдрических пустот 6m и 12n становится больше указанного выше значения. Внедрение атомов водорода в такие «большие» пустоты не будет приводить к их расширению и деформации и, следовательно, в

* E-mail: vitkuznlen@mtu-net.ru.

таком случае объем кристаллической решетки ИМС при образовании в ней α -твердого раствора водорода увеличиваться не будет.

У псевдобинарных интерметаллических соединений состава $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$ и $\text{LaNi}_{4,9}\text{Sn}_{0,1}$ объем кристаллической решетки отличается от объема элементарной ячейки LaNi_5 на 0,5 и 1,2%, соответственно. Таким образом, расширение кристаллической решетки ИМС состава $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$ и $\text{LaNi}_{4,9}\text{Sn}_{0,1}$ при образовании в ней фазы α -твердого раствора связано, по всей видимости, с тем, что размер тетраэдрических пустот в кристаллической решетке данных соединений меньше эффективного радиуса атома водорода. Поэтому размещение атомов водорода в таких пустотах будет приводить к увеличению их размера и, следовательно, к расширению элементарной ячейки соединений $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$ и $\text{LaNi}_{4,9}\text{Sn}_{0,1}$ в целом.

Финансовая поддержка работы осуществлялась РФФИ (проекты 00-15-97457, 99-03-32626, 01-03-06237) и ФЦП «Интеграция» (проект А-0113).

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo S., Clewley J.D., Flanagan T.B., Bowman R.C., Wade L.A. Further studies of the isotherms of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{-H}$ for $x=0-0,5$. *J. Alloys and Compounds* 1998;267:171-181.
2. Srivastava S., Srivastava O.N. Investigations on synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of the spin-and thermal-melted versions of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x=0,1, 0,3, 0,5$) hydrogen storage materials. *J. Alloys and Compounds* 1998;267:240-245.
3. Mendelsohn M.M., Gruen D.M., Dwight A.E. The effect of aluminum addition on the structural and hydrogen absorption properties of AB_5 alloys with particular reference to the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ternary alloy system. *J. Less-Common Met.* 1979;63:193-207.
4. Lundin C.E., Linch F.E., Magee C.B. A correlation between the interstitial hole size in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds. *J. Less-Common Met.* 1977;56:19-37.
5. Семенов К.Н., Бурнашева В.В., Яковлева Н.А., Ганич Е.А. Валентное состояние водорода в гидридах интерметаллических соединений. *Изв. АН. Серия химическая* 1998;(2):214-217.