

RNi₂-HYDRIDES: REGULARITIES AND PECULIARITIES

Shilov A.L.^{*}, Padurets L.N.

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Leninskii prospekt 31, Moskow 119991, Russia

Interaction of RNi₂ Laves phases (R = rare earth) with hydrogen demonstrates the different behavior for different R [1-5]. Interaction of IMCs RNi₂ (R = La, Pr, Sm, Er, and Y) with hydrogen at moderate conditions was studied using DTA, DSC, volumetry, and X-ray diffraction. The starting alloys have R-deficient (subtraction-type structure) cubic lattice of the Laves-phase (LF) type with doubled unit-cell parameter: $a_0 = 2a_{LF,0}$ [4, 6, 7].

At T = 195-295 K and P(H₂) = 0.05-0.10 or 2-5 MPa, these alloys form hydrides R_{1-δ}Ni₂H_x, where δ = 0.02-0.05; x = 2.9-3.1 for R = Sm, Er, and Y; x = 3.6-4.2 for R = La and Pr.

La-, Pr-, and Sm-based hydrides are amorphous [1, 2, 5] (X-ray patterns of freshly-prepared hydrides with R = La, Sm demonstrates the broad lines which correspond to the cubic structure with $a/a_0 \sim 1.1$). Er- and Y-based hydrides are crystalline (with $a/a_0 \sim 1.05-1.06$). Amorphization of Er- and Y-compounds occurs during hydrogenation under hard conditions [3, 6] but this aspect of the problem is out of our actual interest.

During heating, the partial reversible hydrogen desorption was observed at ca. 400-470 K for all studied RNi₂-hydrides.

At 650-670 K, the irreversible degradation of hydrides (with R = La, Pr, and Sm) into RH₂ and RNi₅ occurs. At higher temperatures, the step-wise (through the formation of intermediate IMCs R₂Ni₇ and RNi₃) regeneration of the parent RM₂ occurs.

In the case of ErNi₂- and YNi₂-hydrides, degradation takes place at ca. 550-600 K and results in the formation of amorphous binary hydrides RH₂ and hydrides of highly non-stoichiometric "normal" Laves phases with the substitutional-type metallic sublattice (R_{1-y}Ni_y)Ni₂H_x (y ~ 0.05 for Er, ~ 0.1 for Y; x ~ 1), where $a < a_{LF,0}$ [6, 7]. The same phase composition (and nearly the same short-range structure) was found by neutron diffraction (both elastic and inelastic) for amorphous PrNi₂D_{3,6} [5].

At ca. 700 K, another transformation occurs resulting in crystalline RH₂ and (R_{1-z}Ni_z)Ni₂H_x

(where z < y). All these Laves-phase-hydrides (formed in DTA-conditions) are slightly tetragonally deformed, but become cubic after the annealing (1 h) at 600 K.

The regeneration of the parent RNi₂-compounds (with $a_0 = 2a_{LF,0}$) at higher temperatures proceeds (in contrast to amorphous hydrides) via the interaction of binary RH₂ with R-deficient (R_{1-z}Ni_z)Ni₂H_x hydrides. In the case of Y (unlike Er), this process proceeds in step-wise manner. We suppose that this behavior corresponds to the step-wise elimination of Ni atoms from the Y-sublattice.

The question arises: what factors provide such a high thermodynamic stability of the found hydrogen-containing C15-(R_{1-z}Ni_z)Ni₂H_x which turn out to be stable in respect to decomposition into RH₂ and RNi₅.

References

1. Shilov A.L. Thermodynamic instability and structure of intermetallic hydrides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991; 36(9): 2228-2235.
2. Chattopadhyay K., Aoki K., Masumoto T. The nature of hydrogen-induced amorphization of SmNi₂ Laves compound. *Scr. Metall.* 1987; 21 (3): 365-369.
3. Chung U.-I., Kim Y.-G., Lee J.-Y. Phase separation in amorphous ErNi₂H_x prepared by hydrogenation. *J. Appl. Phys.* 1991; 69 (3): 1275-1278.
4. Latroche M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A. Structural instability in R_{1-x}Ni₂ compounds and their hydrides (R = Y, rare earth). *Z. Phys. Chem.* 1993; 179: 261-268.
5. Irodova A.V., Lavrova O.A., Laskova G.V., Parshin P.P., Shilov A.L. Hydrogen-induced transformations in the PrNi₂-H system: from crystalline to amorphous state. *Solid State Phys.* 1996; 38 (1): 277-283.
6. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Gribov A.V., Seropegin Yu.D. Interaction of YNi₂ alloy with hydrogen. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001; 46 (2): 164-168.
7. Shilov A.L., Padurets L.N. Hydrogen-induced transformations in YNi₂-H and related systems. *Int. Symp. Metal-Hydrogen Systems, Annecy, France, 2002. Poster Mo-2 014.*

* Fax: ++7 (095) 9541279 E-mail: ashilov@rambler.ru

RNi₂-ГИДРИДЫ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ

Шилов А.Л.^{*}, Падурец Л.Н.

Институт общей и неорганической химии РАН
Ленинский проспект 31, Москва, 119991, Россия

Взаимодействие фаз Лавеса РЗЭ RNi₂ с водородом демонстрирует различное поведение для разных R [1-5]. Взаимодействие ИМС RNi₂ (R = La, Pr, Sm, Er, Y) с водородом в мягких условиях исследовано методами ДТА, ДСК, волюмометрии и РФА. Исходные ИМС имеют R-дефицитную кубическую решетку (структура вычитания), производную от структуры фазы Лавеса (LF) с удвоенным параметром элементарной ячейки: $a_0 = 2a_{LF,0}$ [4, 6, 7].

При T = 195-295 K и P(H₂) = 0.05-0.10 или 2-5 МПа все исследованные сплавы образуют гидриды R_{1-δ}Ni₂H_x, где δ = 0.02-0.05; x = 2.9-3.1 для R = Sm, Er и Y; x = 3.6-4.2 для R = La и Pr.

La-, Pr- и Sm-содержащие гидриды аморфны [1, 2, 5] (на рентгенограммах свежеприготовленных гидридов с R = La, Sm присутствуют широкие линии отвечающие кубической структуре с $a/a_0 \sim 1.1$). Er- и Y-содержащие гидриды - кристаллические ($a/a_0 \sim 1.05-1.06$). Аморфизация Er- и Y-содержащих соединений протекает при гидрировании в жестких условиях [3, 6], но эту сторону вопроса мы не рассматриваем.

При нагревании всех исследованных RNi₂-гидридов, при 400-470 K наблюдается обратимая частичная десорбция водорода.

При 650-670 K гидриды с R = La, Pr и Sm необратимо распадаются на RH₂ и RNi₅. При более высоких температурах протекает ступенчатая регенерация исходных ИМС (через образование промежуточных R₂Ni₇ и RNi₃).

В случае же ErNi₂- и YNi₂-гидридов распад протекает при 550-600 K и приводит к образованию рентгеноаморфных бинарных гидридов RH₂ и кристаллических гидридов нестехиометрических “нормальных” фаз Лавеса с металлической подрешеткой, построенной по типу фазы замещения (R_{1-y}Ni_y)Ni₂H_x (y ~ 0.05 для Er, y ~ 0.1 для Y; x ~ 1), в которой $a < a_{LF,0}$ [6, 7]. Тот же фазовый состав (и аналогичная структура ближнего порядка) был установлен методами упругого и неупругого рассеяния нейтронов для аморфного PrNi₂D_{3.6} [5].

При T ~ 700 K эти гидриды претерпевают другое превращение, с образованием

кристаллических RH₂ и (R_{1-z}Ni_z)Ni₂H_x (z > y). Решетка этих гидридов фаз Лавеса (образовавшихся в условиях ДТА) имеет слабое тетрагональное искажение, но после часового отжига при 600 K становится кубической.

Регенерация исходных соединений RNi₂ (с $a_0 = 2a_{LF,0}$) при высоких температурах протекает (в отличие от аморфных гидридов) через взаимодействие бинарных гидридов RH₂ с R-дефицитными гидридами (R_{1-z}Ni_z)Ni₂H_x. В случае Y (в отличие от Er), этот процесс протекает ступенчато. Можно предположить, что такое поведение отвечает ступенчатому удалению атомов Ni из Y-подрешетки.

Возникает вопрос: какие факторы обеспечивают столь высокую стабильность (термодинамическую) обнаруженных нами водород-содержащих C15-(R_{1-z}Ni_z)Ni₂H_x, которые оказываются устойчивыми по отношению к распаду на RH₂ and RNi₅.

Литература

8. Shilov A.L. Thermodynamic instability and structure of intermetallic hydrides. Russ. J. Inorg. Chem. 1991; 36(9): 2228-2235.
9. Chattopadhyay K., Aoki K., Masumoto T. The nature of hydrogen-induced amorphization of SmNi₂ Laves compound. Scr. Metall. 1987; 21 (3): 365-369.
10. Chung U.-I., Kim Y.-G., Lee J.-Y. Phase separation in amorphous ErNi₂H_x prepared by hydrogenation. J. Appl. Phys. 1991; 69 (3): 1275-1278.
11. Latroche M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A. Structural instability in R_{1-x}Ni₂ compounds and their hydrides (R = Y, rare earth). Z. Phys. Chem. 1993; 179: 261-268.
12. Irodova A.V., Lavrova O.A., Laskova G.V., Parshin P.P., Shilov A.L. Hydrogen-induced transformations in the PrNi₂-H system: from crystalline to amorphous state. Solid State Phys. 1996; 38 (1): 277-283.
13. Shilov A.L., Padurets L.N., Dobrokhotova Zh.V., Griбанov A.V., Seropegin Yu.D. Interaction of YNi₂ alloy with hydrogen. Russ. J. Inorg. Chem. 2001; 46 (2): 164-168.
14. Shilov A.L., Padurets L.N. Hydrogen-induced transformations in YNi₂-H and related systems. Int. Symp. Metal-Hydrogen Systems, Annecy, France, 2002. Poster Mo-2 014.

* Fax: ++7 (095) 9541279 E-mail: ashilov@rambler.ru