

HYDRIDES OF BINARY AND PSEUDOBINARY R(Cu,Ni)₂ COMPOUNDS (R= La, Ce, Pr AND Nd)

Denys R.V. *, Zavalii I.Yu., Černý R.⁽¹⁾, I.V. Koval'chuk

Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova St., Lviv, 79601, Ukraine

(1) University of Geneva, Laboratory of Crystallography, 24 quai E.-Ansermet, Geneva, Switzerland

Introduction

RCu₂ compounds (R= rare earth), except for LaCu₂, crystallise in the orthorhombic KHg₂ type structure, also known as CeCu₂ type, which is a distorted modification of hexagonal AlB₂-type structure. LaCu₂ compound has hexagonal crystal structure of AlB₂ type [1].

Contrary to other compounds of the RT₂ family (R = rare earth, T= Mn, Fe, Co, Ni), interaction of RCu₂ phases with hydrogen has not been systematically studied. To our knowledge, hydrogenation behavior of only two compounds of this row has been reported previously. Hydrogenation of GdCu₂ resulted in formation of crystalline hydride with MoSi₂ type structure [2], whereas SmCu₂ disproportionated into SmH₂ and Cu [3]. In our recent publication [4] we reported hydrogenation properties of binary RCu₂ and pseudobinary R(Cu,Ni)₂ phases, where R= Y, Pr, Dy, Ho. PrCu₂ becomes amorphous when hydrogenated, whereas, in the case of pseudobinary Pr(Cu,Ni)₂ compounds we observed formation of two type of crystalline hydrides with CeCu₂ and Fe₂P types of structure. Gradual improvement in crystallinity of formed hydrides by partial substitution of Cu by Ni has been shown.

This work is aimed at further studies of hydrogen interaction with binary RCu₂ and pseudobinary R(Cu,Ni)₂ compounds, in particular, light rare earth based compounds.

Results and discussion

R(Cu_{1-x}Ni_x)₂ alloys were prepared by arc melting under argon with subsequent annealing at 600-700 °C for 3 weeks. All parent alloys and corresponding hydrides were characterised by powder X-ray diffraction analysis, their crystallographic parameters were determined by Rietveld method using FULLPROF program.

All the alloys easily absorbed hydrogen at room temperature under relatively low hydrogen pressures (0.05-0.12 MPa), after preliminary activation treatment by heating up to 400°C in vacuum. Some alloys were charged with hydrogen under higher pressures of 5-8 MPa without any activation treatment.

Homogeneity region of pseudobinary orthorhombic Ce(Cu_{1-x}Ni_x)₂ phase extends up to composition Ce(Cu_{0.5}Ni_{0.5})₂ [5]. The solubility limit of Ni in LaCu₂, PrCu₂ and NdCu₂ compounds has not been studied previously. As found, Ni dissolves in LaCu₂ compound up to La(Cu_{0.35}Ni_{0.65})₂ composition maintaining hexagonal AlB₂ type structure. In the case of PrCu₂ and NdCu₂ phases solubility limits have not been determined, however, at 40% Ni-substitution both compounds still retain orthorhombic structure. For all studied compounds partial replacement of Cu atoms by smaller Ni atoms results in slight contraction of unit cell volume.

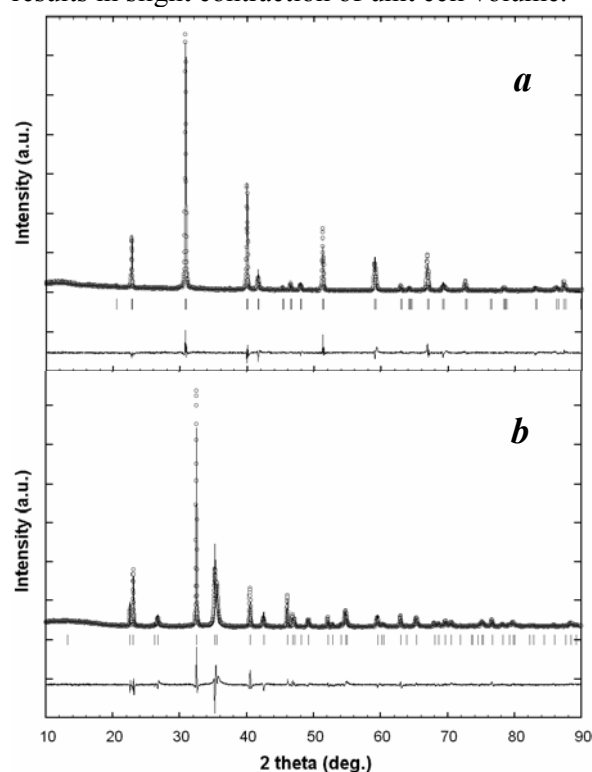


Fig.1. Rietveld plots of powder X-ray diffraction data (Bruker D8, Cu-K α 1) of La(Cu_{0.35}Ni_{0.65})₂H_{4.0} (a) and La(Cu_{0.35}Ni_{0.65})₂H_{4.0-x} (b) hydrides.

Hydrogenation of LaCu₂ and CeCu₂ compounds under 0.1 MPa H₂ (RT) resulted in formation of amorphous hydrides with hydrogen content of 3.3 at. H/f.u. In contrast, NdCu₂ formed crystalline hydride even under 8 MPa hydrogen pressure, retaining initial CeCu₂ type structure with strong 34.6 % lattice expansion (Table 1).

* Fax: 380 (322) 649427; E-mail: rdenys@ipm.lviv.ua.

Table 1. Crystallographic parameters of some R(Cu_{1-x}Ni_x)₂-based hydride phases

Hydride	Structure type of the metal matrix	Lattice parameters (Å)			V (Å ³)	H-induced volume expansion, ΔV/V ₀ (%)
		a	b	c		
La(Cu _{0.75} Ni _{0.25}) ₂ H _{4.2}	CeCu ₂	4.4980(3)	8.4265(6)	7.9936(5)	302.98(3)	22.6
La(Cu _{0.35} Ni _{0.65}) ₂ H _{4.0}	AlB ₂	4.5100(2)	–	4.3396(2)	76.440(6)	27.8
La(Cu _{0.35} Ni _{0.65}) ₂ H _{4.0-x}	Fe ₂ P	7.7052(5)	–	3.9354(3)	202.35(2)	12.8
Ce(Cu _{0.8} Ni _{0.2}) ₂ H _{4.4}	CeCu ₂	4.4511(6)	8.383(1)	7.948(1)	296.56(7)	28.4
Ce(Cu _{0.8} Ni _{0.2}) ₂ H _{4.4-x}	Fe ₂ P	7.6435(6)	–	4.0258(3)	203.69(3)	17.6
Ce(Cu _{0.6} Ni _{0.4}) ₂ H _{4.2}	CeCu ₂	4.441(1)	8.249(3)	7.978(2)	292.2(1)	27.2
Ce(Cu _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ H _{3.8}	CeCu ₂	4.453(2)	8.283(4)	7.958(3)	293.5(2)	28.4
Pr(Cu _{0.75} Ni _{0.25}) ₂ D _{3.8}	CeCu ₂	4.4317(5)	8.2291(9)	7.9356(7)	289.40(5)	27.4
Pr(Cu _{0.75} Ni _{0.25}) ₂ D _{3.8-x}	Fe ₂ P	7.5880(6)	–	3.9877(3)	198.84(3)	16.7
NdCu ₂ H _x	CeCu ₂	4.3043(7)	9.211(2)	7.808(1)	309.57(9)	34.6
Nd(Cu _{0.75} Ni _{0.25}) ₂ H _x	CeCu ₂	4.4106(9)	8.172(2)	7.923(2)	285.6(1)	27.5
Nd(Cu _{0.6} Ni _{0.4}) ₂ H _x	CeCu ₂	4.405(1)	8.047(3)	7.885(3)	279.5(2)	25.7

Hydrogenation of all Ni-substituted compounds resulted in formation of crystalline hydrides (crystallographic parameters of some of them are presented in Table 1). This result agrees well with our previous studies of Pr(Cu_{1-x}Ni_x)₂ pseudobinary compounds [4]. In addition to improvement of the stability of RCu₂ crystalline phases when hydrogenated, Ni-substitution substantially enhances their hydrogenation capacity, which reaches up to 4.4 at. H/f.u.

In the case of Ce-, Pr- and Nd-based pseudobinary phases all saturated hydrides show retained orthorhombic structure of metal matrix, with unit cell volume expansion up to 28%. In the La(Cu_{1-x}Ni_x)₂ system the crystal structure of saturated hydrides strongly depends on Ni-content. For lower Ni-substitution (x=0.2; 0.25) the formation of hydrides with orthorhombically distorted metal matrix has been observed, whereas, at higher Ni content (x=0.4, 0.6 and 0.65) the formed hydrides retained their initial hexagonal structure (see Fig. 1a, as an example). However, La(Cu_{0.35}Ni_{0.65})₂H_{4.0} with AlB₂ type structure completely transformed into Fe₂P type hydride after 2 weeks of keeping on the air (refined X-ray pattern of these two hydrides are shown on Fig. 1). Partial hydrogen desorption by heating in vacuum up to 100°C from freshly-charged La(Cu_{0.35}Ni_{0.65})₂H_{4.0} and Ce(Cu_{0.8}Ni_{0.2})₂H_{4.4} hydrides resulted also in formation of hexagonal hydride phases with Fe₂P type structure (Table 1). This observation confirmed our supposition that such structural transformation of the hydride after keeping on the air is caused by partial loss of hydrogen. Similar crystal structure transformation from the orthorhombic to the hexagonal structure during long-term exposure in the air was previously observed for Pr(Cu,Ni)₂-based hydrides [4].

In this work, we also prepared two deuterides of Pr(Cu_{0.75}Ni_{0.25})₂ compound with CeCu₂ and Fe₂P types of crystal structure. Neutron diffraction studies of crystal structure of these deuterides will be performed in order to clarify the mechanism of the transformation and the results will be discussed in the report.

R. Denys gratefully acknowledges the support by INTAS Fellowship grant for Young Scientists (Ref. No. YSF 2002-428).

References

1. Storm AR and Benson KE. Lanthanide-copper intermetallic compounds having the CeCu₂ and AlB₂ structure. *Acta Cryst.* 1963, 16:701-702
2. de Graaf H, Thiel RC, Buschow KHJ., Magnetic properties of ¹⁵⁵Gd Mössbauer effect in GdCu₂ and its ternary hydride *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982, 12: 1239-1245.
3. Zajkov NK, Mushnikov NV, Yermakov AYe, Shtolz AK, Korolev AV. The effect of hydrogenation on phase composition and magnetic properties of Sm(Co_{1-x}Cu_x)₂ alloys. *Fiz. Met. Metalloved. (Rus.)*. 1999, 88 (No.6): 34–41.
4. Zavaliy IYu, Cerny R., Verbetsky VN, Denys RV, Riabov AB. Interaction of hydrogen with RECu₂ and RE(Cu,Ni)₂ compounds (RE=Y, Pr, Dy, Ho). *J. Alloys Comp.* 2003, *in press*.
5. Olcese GL. Structural and magnetic properties of Ce(Ni,Cu)₂ pseudobinary phases. *J.Phys.Chem. Solids.* 1977, 38: 1239-1241.

ГИДРИДЫ БИНАРНЫХ И ПСЕВДОБИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $R(\text{Cu},\text{Ni})_2$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ и Nd)

Денис Р.В.*, Завалий И.Ю., Черни Р.⁽¹⁾, Ковальчук И.В.

Физико-механический институт НАН Украины, Львов, 79601, ул. Научная, 5.

⁽¹⁾ University of Geneva, Laboratory of Crystallography, 24 quai E.-Ansermet, Geneva, Switzerland

Введение

Соединения RCu_2 ($R = \text{PЗМ}$), за исключением LaCu_2 с гексагональной структурой типа AlB_2 , кристаллизуются в структурном типе KHg_2 (CeCu_2), который является орторомбически деформированной производной от AlB_2 [1].

В отличие от других соединений RT_2 ($R = \text{PЗМ}$, $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), взаимодействие фаз RCu_2 с водородом систематически не изучалось. Ранее исследовалось взаимодействие с водородом лишь двух соединений этого ряда. Гидрирование GdCu_2 приводит к образованию кристаллического гидрида со структурой типа MoSi_2 [2], тогда как SmCu_2 диспропорционирует в водороде с образованием SmH_2 и Cu [3]. В недавней работе [4] представлены результаты исследований водородсорбционных свойств бинарных и псевдобинарных интерметаллидов $R(\text{Cu},\text{Ni})_2$, где $R = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Ho}$. При гидрировании PrCu_2 наблюдалась аморфизация образца, в то время как в случае Ni -замещенных соединений зафиксировано образование двух типов кристаллических гидридов со структурами CeCu_2 и Fe_2P . Обнаружено, что замещение Cu на Ni приводит к улучшению кристалличности образованных гидридов.

Целью данной работы являлось дальнейшее изучение взаимодействия водорода с соединениями RCu_2 и $R(\text{Cu},\text{Ni})_2$ на основе легких ПЗМ.

Результаты и обсуждение

Сплавы $R(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ готовили дуговой плавкой с последующим отжигом при 600-700 °С в течение 3 недель. Все исходные соединения и их гидриды анализировали с использованием порошковой рентгеновской дифракции, кристаллографические параметры уточнялись с применением программы FULLPROF.

Все сплавы легко поглощали водород при комнатной температуре и относительно низких давлениях (0.05-0.12 МПа) после предварительной активации нагревом в вакууме до 400°С. Некоторые из сплавов гидрировали при давлениях 5-8 МПа без активации.

В работе [5] область гомогенности соединения $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ наблюдалась до состава $x=0.5$. Нами обнаружено, что LaCu_2 сохраняет гексагональную структуру типа AlB_2 до состава $\text{La}(\text{Cu}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2$. В случае PrCu_2 и NdCu_2 пределы растворимости никеля не определены, однако, при 40%-ном замещении Cu на Ni , оба соединения сохраняют орторомбическую структуру. Для всех изученных соединений частичная замена Cu меньшими по размеру атомами Ni приводит к незначительному уменьшению объема элементарной ячейки.

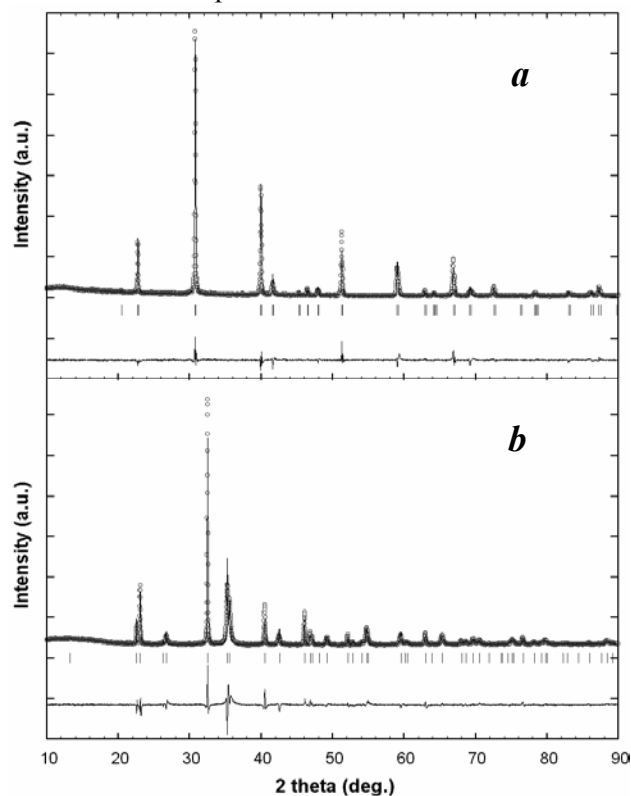


Рис.1. Ритвельдовские профили порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр Bruker D8, $\text{Cu-K}\alpha 1$) гидридов $\text{La}(\text{Cu}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2\text{H}_{4.0}$ (a) и $\text{La}(\text{Cu}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2\text{H}_{4.0-x}$ (b).

* Fax: 380 (322) 649427; E-mail: rdenys@ipm.lviv.ua.

Таблица 1. Кристаллографические параметры некоторых гидридных фаз на основе $R(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

Гидрид	Тип структуры металлической матрицы	Периоды ячейки (Å)			V (Å ³)	$\Delta V/V_0$ (%)
		a	b	c		
$\text{La}(\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{H}_{4.2}$	CeCu_2	4.4980(3)	8.4265(6)	7.9936(5)	302.98(3)	22.6
$\text{La}(\text{Cu}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2\text{H}_{4.0}$	AlB_2	4.5100(2)	–	4.3396(2)	76.440(6)	27.8
$\text{La}(\text{Cu}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2\text{H}_{4.0-x}$	Fe_2P	7.7052(5)	–	3.9354(3)	202.35(2)	12.8
$\text{Ce}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{H}_{4.4}$	CeCu_2	4.4511(6)	8.383(1)	7.948(1)	296.56(7)	28.4
$\text{Ce}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{H}_{4.4-x}$	Fe_2P	7.6435(6)	–	4.0258(3)	203.69(3)	17.6
$\text{Ce}(\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})_2\text{H}_{4.2}$	CeCu_2	4.441(1)	8.249(3)	7.978(2)	292.2(1)	27.2
$\text{Ce}(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2\text{H}_{3.8}$	CeCu_2	4.453(2)	8.283(4)	7.958(3)	293.5(2)	28.4
$\text{Pr}(\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{D}_{3.8}$	CeCu_2	4.4317(5)	8.2291(9)	7.9356(7)	289.40(5)	27.4
$\text{Pr}(\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{D}_{3.8-x}$	Fe_2P	7.5880(6)	–	3.9877(3)	198.84(3)	16.7
NdCu_2H_x	CeCu_2	4.3043(7)	9.211(2)	7.808(1)	309.57(9)	34.6
$\text{Nd}(\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{H}_x$	CeCu_2	4.4106(9)	8.172(2)	7.923(2)	285.6(1)	27.5
$\text{Nd}(\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})_2\text{H}_x$	CeCu_2	4.405(1)	8.047(3)	7.885(3)	279.5(2)	25.7

Гидрирование LaCu_2 и CeCu_2 при комнатной температуре и давлении водорода 0.1 МПа приводит к образованию аморфных гидридов с емкостью 3.3 ат.Н/ф.е. Соединение NdCu_2 образует кристаллический гидрид при давлениях 8 МПа H_2 , сохраняя структуру типа CeCu_2 . При этом увеличение объема элементарной ячейки составляет 34.6 % (таблица 1).

Взаимодействие с водородом всех Ni-замещенных соединений приводит к образованию кристаллических гидридов (кристаллографические параметры некоторых из них представлены в таблице 1). Этот результат хорошо согласуется с нашими предыдущими исследованиями псевдобинарных соединений $\text{Pr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ [4]. Кроме улучшения стабильности фаз RCu_2 к аморфизации, замена на Ni существенно увеличивает их водородную емкость, которая достигает 4.4 ат.Н/ф.е.

В случае псевдобинарных фаз на основе Ce, Pr и Nd все насыщенные гидриды сохраняют орторомбическую структуру металлической матрицы, а расширение объема ячейки достигает 28%. Кристаллическая структура насыщенных гидридов соединений $\text{La}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ зависит от содержания Ni. При более низкой концентрации ($x=0.2$; 0.25) наблюдалось образование гидридов с орторомбически искаженной металлической матрицей (тип CeCu_2), тогда как при более высоком содержании Ni ($x=0.4$, 0.6 и 0.65) гидриды сохраняют исходную гексагональную структуру AlB_2 (рис. 1а). После двухнедельной выдержки на воздухе структура гидрида $\text{La}(\text{Cu}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2\text{H}_{4.0}$ (AlB_2) преобразуется в структуру Fe_2P (рентгеновские профили этих гидридов показаны на рис. 1). Частичная десорбция водорода при нагревании в вакууме до 100°C свежеприготовленных гидридов $\text{La}(\text{Cu}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2\text{H}_{4.0}$ и

$\text{Ce}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{H}_{4.4}$ также приводит к образованию гексагональных гидридных фаз со структурой Fe_2P . Это наблюдение подтвердило наше предположение, что такое изменение структуры после выдержки гидрида на воздухе связано с частичной потерей водорода. Подобное превращение орторомбической в гексагональную структуру в течение длительного хранения на воздухе ранее наблюдалось нами для гидридов $\text{Pr}(\text{Cu},\text{Ni})_2\text{H}_x$ [4]. С целью выяснения механизма такого превращения проводится нейтронографическое исследование дейтеридов $\text{Pr}(\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2$ со структурами типа CeCu_2 и Fe_2P .

Р.Денис благодарит INTAS за поддержку, предоставленную в рамках стипендии для молодых ученых (№ YSF 2002-428).

Литература

- Storm AR and Benson KE. Lanthanide-copper intermetallic compounds having the CeCu_2 and AlB_2 structure. *Acta Cryst.* 1963, 16:701-702
- de Graaf H, Thiel RC, Buschow KJH., Magnetic properties of ¹⁵⁵Gd Mössbauer effect in GdCu_2 and its ternary hydride *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982, 12: 1239-1245.
- Зайков НК, Мушников НВ, Ермаков АЕ, Штольц АК, Королев АВ. Влияние гидрирования на фазовый состав и магнитные свойства сплавов $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$. *Физ. Мет. Металловед.* 1999, 88 (No. 6): 34–41.
- Zavaliy IYu, Cerny R., Verbetsky VN, Denys RV, Riabov AB. Interaction of hydrogen with RECu_2 and $\text{RE}(\text{Cu},\text{Ni})_2$ compounds (RE=Y, Pr, Dy, Ho). *J. Alloys Comp.* 2003, *in press*.
- Olcese GL. Structural and magnetic properties of $\text{Ce}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ pseudobinary phases. *J.Phys.Chem. Solids.* 1977, 38: 1239-1241.