

УДК 546.112+546.881+546.76

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛИЦИДОВ СОСТАВА $R_{1-x}Zr_xSi$ ($R = La, Ce, Nd, Dy; x = 0-0.05$) С ВОДОРОДОМ

© 2018 г. С. А. Лушников*, Э. А. Мовлаев, В. Н. Вербецкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

*e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2016 г.

Изучено взаимодействие силицидов $R_{1-x}Zr_xSi$ ($R = La, Ce, Nd, Dy; x = 0-0.05$) с водородом при давлении водорода до 250 МПа. При высоком давлении и температуре 20 °С наблюдается очень незначительная растворимость водорода в твердой фазе. Повышение температуры реакции приводит к диспропорционированию силицидов. По данным рентгеновской дифракции, реакция диспропорционирования протекает с образованием гидрида РЗМ и дисилицида RSi_2 .

Ключевые слова: силициды РЗМ, водород, гидриды, высокое давление.

DOI: 10.7868/S0002337X17010080

ВВЕДЕНИЕ

Эквиатомные силициды RSi кристаллизуются в структурных типах FeB и CrB [1, 2]. Известно, что такие соединения обладают уникальными магнитными свойствами [3, 4]. Внедрение водорода в решетку RSi может привести к значительному изменению физико-химических свойств, однако до настоящего времени реакция гидрирования для этих соединений подробно не изучена.

В настоящей работе исследовали взаимодействие с водородом как бинарных соединений RSi , так и частично легированных цирконием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы силицидов RSi и твердых растворов $R_{1-x}Zr_xSi$ ($R = La, Ce, Nd, Dy; x = 0-0.05$) были получены в электродуговой печи в инертной атмосфере из чистых компонентов ($R - 99.9\%$, $Zr - 99.99\%$, $Si - 99.99\%$). Гидрирование и исследование равновесия силицид–водород проводили на установке с рабочим диапазоном давлений до 250 МПа [5]. Перед проведением эксперимента образцы силицидов измельчали в агатовой ступке до размера частиц около 5–7 мм для размещения их в реакторе. Затем предварительно проводили активацию образцов в вакууме при температуре около 300 °С в течение 1 ч для удаления с их поверхности следов влаги.

Перед проведением рентгенофазового анализа пробы образцов тщательно перетирали в агатовой ступке в мелкодисперсный порошок. Для рентгенофазового анализа образцов, гидрированных при высоком давлении, их пассивировали на

воздухе. С этой целью автоклав с образцом охлаждали до температуры жидкого азота (77 К) и после этого снижали давление до атмосферного. Затем открытый автоклав с образцом выдерживали на воздухе в течение 1 ч при температуре жидкого азота. Данную методику применяли для пассивации гидридных фаз высокого давления на основе различных сплавов и интерметаллических соединений [6, 7].

Рентгеновскую съемку образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Со-излучение). На основе полученных рентгенографических данных проводили фазовый анализ образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, полученные образцы эквиатомных соединений $CeSi$, $LaSi$, $NdSi$ и образцы, легированные цирконием – $Ce_{0.97}Zr_{0.03}Si$, $La_{0.99}Zr_{0.01}Si$, являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе FeB (табл. 1). Образец $Dy_{0.95}Zr_{0.05}Si$ кристаллизовался в структурном типе CrB и также был однофазным (табл. 1). Значения периодов решетки синтезированных эквиатомных соединений достаточно хорошо согласуются с литературными данными [8].

При взаимодействии с водородом при высоком давлении (250 МПа) и 20 °С образцы $CeSi$, $LaSi$, $NdSi$, $Ce_{0.97}Zr_{0.03}Si$ и $Dy_{0.95}Zr_{0.05}Si$ растворяют крайне малое количество водорода – предельный состав твердого раствора можно представить как $RSiH_{0.1}$. Однако на рентгенограммах пассивированных образцов после выдержки при высоком давлении водорода наблюдались отражения только

Таблица 1. Характеристика исходных соединений

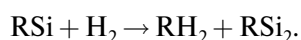
Соединение	Структурный тип	Периоды решетки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaSi	FeB	0.8403(2)	0.4011(2)	0.6070(3)
CeSi	FeB	0.8309(2)	0.3960(2)	0.5957(3)
NdSi	FeB	0.8160(3)	0.3917(3)	0.5889(3)
$Ce_{0.97}Zr_{0.03}Si$	FeB	0.8301(3)	0.3941(2)	0.5902(3)
$La_{0.99}Zr_{0.01}Si$	FeB	0.8398(2)	0.4020(3)	0.6052(3)
$Dy_{0.95}Zr_{0.05}Si$	CrB	0.4240(1)	1.0502(2)	0.3801(2)

Таблица 2. Характеристика продуктов гидрирования силицидов

Соединение	<i>p</i> , МПа; <i>t</i> , °С	Фазовый состав продуктов гидрирования
LaSi	200; 20 5; 400	LaSi Твердый раствор LaH_2 , твердый раствор $LaSi_2$
CeSi	200; 20 5; 300	CeSi Твердый раствор CeH_2 , твердый раствор $CeSi_2$
NdSi	200; 20 5; 300	NdSi Твердый раствор NdH_2 , твердый раствор $NdSi_2$
$Ce_{0.97}Zr_{0.03}Si$	200; 20 5; 300	$Ce_{0.97}Zr_{0.03}Si$ Твердый раствор CeH_2 , твердый раствор $Ce_{0.97}Zr_{0.03}Si_2$
$La_{0.99}Zr_{0.01}Si$	200; 20 5; 300	$La_{0.99}Zr_{0.01}Si$ Твердый раствор LaH_2 , твердый раствор $La_{0.99}Zr_{0.01}Si_2$

исходных фаз (табл. 2). Можно предположить, что данный вид пассивации оказался неэффективным для исследуемых соединений. В ряде экспериментов была обнаружена фаза дисилицидов РЗМ, соответствующая соединениям с общей формулой RSi_{2-x} ($x = 0-0.4$) [9, 10], что указывает на частичное диспропорционирование RSi при высоком давлении водорода (табл. 2).

Процесс диспропорционирования можно описать следующей схемой:



По аналогии с данными работы [11] можно отметить, что протеканию реакции диспропорционирования различных соединений РЗМ способствуют значительные теплоты образования бинарных гидридов и дисилицидов RSi_2 . Для твердых растворов $R_{1-x}Zr_xSi$ схема реакции диспропорционирования такая же, как и при взаимодействии с водородом RSi . Возможное выделение индивидуальных фаз дигирида или дисилицида циркония на полученных рентгенограммах не подтвердилось. Вероятней всего, цирконий растворяется в дисилициде РЗМ. Так, например, из фазовой диаграммы $Ce-Zr-Si$

[12] видно, что в $CeSi_2$ растворимость циркония составляет около 5%.

Повышение температуры значительно ускоряет реакцию диспропорционирования. Так, например, для $NdSi$ реакция проходила при давлении 5 МПа и температуре 300 °С. Аналогичные продукты реакции были получены для образцов $LaSi$ и $CeSi$. Однако в этом случае реакция диспропорционирования протекала при более высоком давлении (15 МПа) и температуре (500 °С) (табл. 2).

Для соединения $LaSi$ в работе [13] были получены нейтронографические данные образца, выдержанного в атмосфере водорода при давлении 0.65 МПа и температуре 520 °С в течение 1.5 ч. Приведенные автором [13] данные можно интерпретировать так же, как в случае гидрирования $CeSi$ в нашей работе. В то же время интерпретация наших рентгенографических данных по $LaSi$ не совпадает с результатами, полученными в работе [14], где при давлении 1.2 МПа и температуре 500 °С было установлено образование продукта состава $LaSiH_{1.0}$ с расширенной кристаллической решеткой исходного силицида лантана. В работе [14] авторы использовали метод ДТА и наблюдали поглощение водорода образцом. Однако

рентгенографические данные о продуктах реакции [14] отсутствуют. Таким образом, можно предположить, что в работе [14] исходный образец LaSi также претерпел реакцию диспропорционирования. Необходимо также отметить, что автор работы [13] является соавтором работы [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При давлении водорода до 250 МПа при комнатной температуре синтезированные силициды сорбируют незначительное количество водорода. Повышение температуры реакции приводит к их диспропорционированию с образованием бинарного гидрида RЗМ и дисилицида RSi₂.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00639).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hendricks S.B., Kosting P.R.* The Crystal Structure of Fe₂P, Fe₂N, Fe₃N and FeB // *Z. Kristallogr.* 1930. V. 74. P. 511–533.
2. *Okada S., Atoda T., Higashi I.* Structural Investigation of Cr₂B₃, Cr₃B₄, and CrB by Single-Crystal Diffractometry // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 68. P. 61–67.
3. *Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J., Rodriguez-Carvajal J.* Magnetic Phase Diagrams of the CrB- and FeB-type HoSi Compounds // *J. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 2592–2607.
4. *Shaheen S.A.* CeSi: a NonKondo Trivalent Ce Compound // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63 P. 3411–3415.
5. *Mitrokhin S.V., Zotov T.A., Movlaev E.A., Verbetsky V.N.* Synthesis and Properties of AB₅-type Hydrides at Elevated Pressures // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 446–447. P. 603–605.
6. *Лушников С.А., Movlaev Э.А., Бобриков И.А., Симкин В.Г., Вербецкий В.Н.* Гидрирование сплавов TiMo при высоком давлении водорода // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 11. С. 1200–1205.
7. *Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N.* Interaction of RT₃ (R=Ce, T=Co, Ni, Fe) Intermetallic Compounds with Hydrogen under High Pressure // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 330–332. P. 574–578.
8. *Гладышевский Е.Н., Бодак О.Н.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища шк., 1982. С. 173.
9. *Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A., Saltykov P.A., Effenberg G.* Cerium–Silicon System // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 345. P. 110–115.
10. *Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A., Saltykov P.A., Effenberg G., Tedenac J.-C.* Lanthanum–Silicon System // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 329. P. 214–223.
11. *Семенов К.Н., Бурнашева В.В., Вербецкий В.Н.* О взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями // *ДАН.* 1983. Т. 270. № 6. С. 1404–1408.
12. *Yang W., Zhan Y., Pang M., Li C., Du Y.* Phase Diagrams of the Ce–Si–Zr Ternary System at 773 and 1173 K // *JPEDAV.* 2011. V. 32. P. 435–440.
13. *Hennenberg E.* Thermodynamic and Kinetic in La–Si–H–(Cl) System: Dissertation. Von der Fakultät für Chemie und Physik, der Technischen Universität Bergakademie Freiberg genehmigte. 2003. P. 130.
14. *Bohmhammel K., Henneberg E.* Hydriding and Dehydriding Behavior of Lanthanum Silicides // *Solid State Ionics.* 2001. V. 141–142. P. 599–602.