

УДК 548.736.4+544.653

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ ФАЗИ $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$

Н. Чорна\*, В. Андраш, О. Зелінська, В. Кордан, А. Зелінський, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: chorna.natal5@gmail.com*

На основі фазового аналізу сплавів системи La–Mn–Zn визначено, що бінарний інтерметалід  $\text{LaZn}_5$  (структурний тип  $\text{CaCu}_5$ , просторова група  $P6/mmm$ ) розчиняє невелику кількість Mn з утворенням твердого розчину заміщення  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  протяжністю 6 ат. %. Кристалічну структуру твердого розчину досліджено методом монокристала (склад  $\text{LaZn}_{4,64}\text{Mn}_{0,36}$ ,  $a = 5,4463(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,2920(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 110,25(3) \text{ \AA}^3$ ), координати та параметри теплового зміщення атомів уточнено методом найменших квадратів в анізотропному наближенні до  $R_F = 0,0563$  і  $wR = 0,1391$ . Вивчено ефективність електрохімічного гідрування сплаву з області гомогенності твердого розчину  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ , де  $x = 0,12$  у прототипі нікель-металогідридного акумулятора. Виявлено, що цей сплав є електрохімічно активним та абсорбує до 0,044 Н/ф.о.

*Ключові слова:* твердий розчин, кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз, електрохімічне гідрування, нікель-металогідридний акумулятор.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.107>

Інтерметалічні сполуки на основі рідкісноземельних ( $R$ ) і перехідних ( $M$ ) металів, завдяки своїй здатності до абсорбції та десорбції великих кількостей водню, стали основою для створення нового типу матеріалів під назвою “накопичувачі водню” та розробки на їхній основі електродів для нікель-металогідридних хімічних джерел енергії [1, 2]. Найкращі сорбційні характеристики мають фази Лавеса  $RM_2$  та сполуки складів  $RM_3$ ,  $RM_5$ ,  $R_2M_{17}$  [3, 4]. У структурах сполук атоми Гідрогену перебувають в октаедричних і тетраедричних пустотах. Важливими факторами, які визначають заповнення або вакантність цих пустот, є їхній розмір та хімічне оточення. Переважно заповненими є пустоти, утворені атомами з вищою спорідненістю до Гідрогену та радіусом не менше 0,4  $\text{ \AA}$ , а оптимальною віддаллю H–H є 2  $\text{ \AA}$  [5].

Серед перших досліджених інтерметалідів – бінарна сполука  $\text{LaNi}_5$  з гексагональною структурою типу  $\text{CaCu}_5$ , яка завдяки здатності абсорбувати велику кількість водню за кімнатної температури набула найбільшого практичного використання [6]. Недоліками електродних матеріалів, виготовлених на основі цієї сполуки, є здатність до деградації у лужних розчинах електролітів, недостатньо велика кількість заряд-розрядних циклів в електрохімічних процесах та висока собівартість сплавів [7]. Часткове заміщення Ni на Co, Mn, Zn та Al [8–10] допомогло суттєво підвищити корозійну стійкість електродних матеріалів, збільшити

стабільність гідридної фази та термін експлуатації акумуляторів. З іншого боку, введення Al зменшило кількість поглинутого Гідрогену. Додавання невеликої кількості Li, Ge [11] чи Sn [12] сприяло підвищенню сорбційної ємності сплавів, утім, їх поведінка в розчині електроліту практично не змінилася. Позитивний вплив Sn та Mg на підвищення електрохімічної ємності сплавів  $R_2M_{17}$ , де  $R = Tb$ ,  $M = Ni$  підтвердили автори праці [13]. Зниженню собівартості матеріалів та підвищенню їхньої цикльованості сприяє заміна La на мішметал [7, 14].

У рамках систематичного вивчення взаємодії компонентів у системі La–Mn–Zn ми дослідили розчинність Mn в бінарному інтерметаліді  $LaZn_5$  (структурний тип  $CaCu_5$ , просторова група  $P6/mmm$ ), область гомогенності та кристалічну структуру утвореного твердого розчину методом монокристала, дослідили ефективність його електрохімічного гідрування як анодного матеріалу в прототипі нікель-металогідридного акумулятора.

Зразки для дослідження масою 1 г виготовляли шляхом сплавлення шихти, яка складалась із металів високої чистоти (лантан – 0,999, манган – 0,999, цинк – 0,999 масових часток основного компонента) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під тиском  $1,0 \cdot 10^5$  Па. Аргон додатково очищали попередньою плавкою гетера – пористого титану. Для гомогенізації сплави відпалювали в вакуумованих кварцових ампулах при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж двох місяців, після цього гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз сплавів проводили методом рентгенівської дифракції порошку (дифрактометр ДРОН-2.0М,  $FeK_\alpha$ -випромінювання, інтервал кутів  $20 < 2\theta < 120^\circ$ , крок сканування –  $0,05^\circ$ ). Одержані дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами, розрахованими за допомогою програми PowderCell-2.4 [15]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили методом найменших квадратів за допомогою програми Latson [16]. Якісний та кількісний склад фаз вивчали методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (скануючий електронний мікроскоп з мікроаналізатором РЕММА-102-02).

Під час рентгенофазового аналізу сплавів та уточнення параметрів елементарних комірок виявлених фаз ми побачили, що параметри елементарної комірки для бінарної сполуки  $LaZn_5$  змінюються в межах  $a = 5,470(1)–5,445(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 4,298(1)–4,291(1)\text{ \AA}$ ,  $V = 111,39(5)–110,17(6)\text{ \AA}^3$ , що наштовхнуло нас на думку про можливість розчинення Mn у цій сполуці. Результати скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії підтвердили, що сполука  $LaZn_5$  може розчиняти 4,2–8,6 ат. % Mn (рис. 1).

Монокристал для дослідження кристалічної структури твердого розчину відібрано зі сплаву складу  $La_{10}Mn_{10}Zn_{80}$ . Масив інтенсивностей із 1 342 рефлексів отримано експериментально за допомогою монокристального дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction ( $MoK_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\omega$ -сканування). Індексуювання рефлексів свідчить про належність синтезованої фази до гексагональної сингонії з примітивною елементарною коміркою та параметрами елементарної комірки  $a = 5,4463(8)\text{ \AA}$ ,  $c = 4,2920(10)\text{ \AA}$ . Кристалічну структуру розшифрували прямими методами з використанням програми SHELXS [17]. Деталі проведення експерименту та кристалографічні характеристики фази наведено в табл.1.

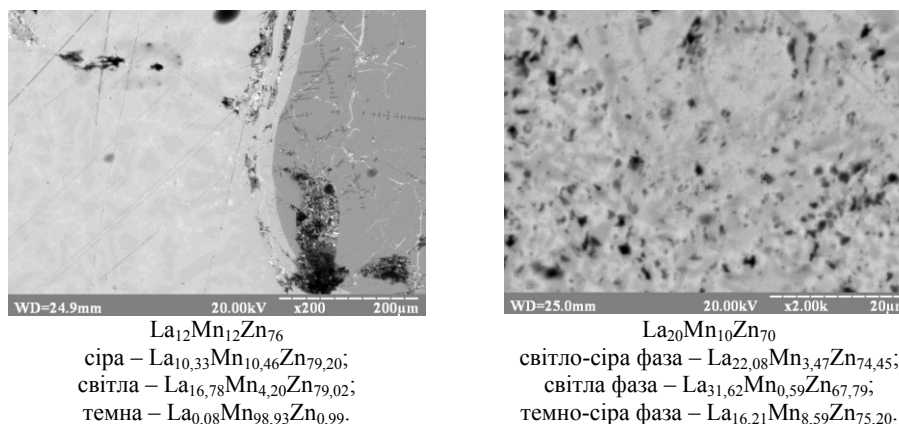


Рис. 1. Фотографії мікроструктур сплавів системи La–Mn–Zn  
 Fig. 1. Backscattered electron images of the alloys of La–Mn–Zn system

Таблиця 1  
 Деталі експерименту та кристалографічні характеристики фази  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$

Table 1  
 Details of the experiment and crystallographic characteristics of  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.36$  phase

Формула	$\text{LaZn}_{4,64}\text{Mn}_{0,36}$
Молярна маса, $M$ (г/моль)	462,01
Просторова група	$P6/mmm$ (№ 191)
Символ Пірсона	$hP6$
Параметри елементарної комірки:	
$a$ , Å	5,4463(8)
$c$ , Å	4,2920(10)
$V$ , Å <sup>3</sup>	110,25(3)
Число формульних одиниць, $Z$	1
Розрахована густина, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	6,958
Випромінювання	$\text{Mo } K\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å
Коефіцієнт поглинання, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	35,08
Межі $\theta$ при зйомці кристала	$4,32^\circ \div 26,14^\circ$
Обмеження масиву	$-6 \leq h \leq 6, -6 \leq k \leq 6, -5 \leq l \leq 5$
Загальне число рефлексів	1312
Число незалежних рефлексів	66
Число уточнених параметрів	11
Коефіцієнт екстинкції	0,05(2)
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0000P)^2 + 20,33P]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Фактори розбіжності:	
$R_F$	0,0563
$wR$	0,1391
Фактор добротності, $S$	1,360
Максимум та мінімум електронної густини на різницевій карті Фур'є	
$\Delta\rho_{\max}$ (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	3,52
$\Delta\rho_{\min}$ (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	-3,18

Координати атомів та їхні параметри теплового зміщення уточнено методом найменших квадратів за допомогою програми SHELXL-97 [18] в анізотропному наближенні до  $R_F = 0,0563$  і  $wR = 0,1391$  для 66 незалежних рефлексів. Уточнення показало (табл. 2, 3), що атоми в структурі твердого розчину займають ті ж правильні системи точок, що і в структурі типу  $\text{CaCu}_5$ , однак для дослідженого зразка в положенні  $3c$  існує статистика  $M$  (12 % Mn + 88 % Zn). Тому розрахований склад у цьому випадку відповідає формулі  $\text{LaZn}_{4,64}\text{Mn}_{0,36}$ . Міжатомні віддалі мають типові значення для інтерметалічних сполук і наведені в табл. 4.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$

Table 2

Coordinates and isotropic thermal displacement parameters of atoms in the structure of  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.36$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
La	1a	0	0	0	0,003(2)
Zn	2c	1/3	2/3	0	0,016(2)
M	3g	1/2	0	1/2	0,014(2)

$M = 12\% \text{ Mn} + 88\% \text{ Zn}$ .

Таблиця 3

Анізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$

Table 3

Anisotropic thermal displacement parameters of atoms in the structure of  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.36$

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
La	0,002(1)	0,002(1)	0,006(2)	0	0	0,001(1)
Zn	0,021(3)	0,021(3)	0,007(3)	0	0	0,010(2)
M	0,019(3)	0,013(3)	0,008(2)	0	0	0,007(2)

$M = 12\% \text{ Mn} + 88\% \text{ Zn}$ .

Таблиця 4

Міжатомні відстані і координаційні числа атомів у структурі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$

Table 4

Interatomic distances and coordination numbers of atoms in the structure of  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.36$

Атом	$\delta, \text{\AA}$	КЧ	Атом	$\delta, \text{\AA}$	КЧ
La	6Zn	3,1444(5)	M	4Zn	2,6603(4)
	12M	3,4671(4)		4M	2,7232(4)
Zn	6M	2,6603(4)	4La	3,4671(4)	
	3Zn	3,1446(5)			
	3La	3,1444(5)			

$M = 12\% \text{ Mn} + 88\% \text{ Zn}$ .

Твердий розчин  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  кристалізується в гексагональній структурі типу  $\text{CaCu}_5$ . Атоми La є в положенні  $1a$  і мають координаційний многогранник у вигляді вісімнадцятивершинника (гексагональна призма з шістьма додатковими атомами навпроти бічних граней), атоми Zn розташовані в положенні  $2c$  та мають координаційні многогранники у формі дванадцятивершинника, а статистична суміш (12 % Mn + 88 % Zn) є в положенні  $3g$  та має координаційний многогранник у формі ікосаедра. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$  зображені на рис. 2.

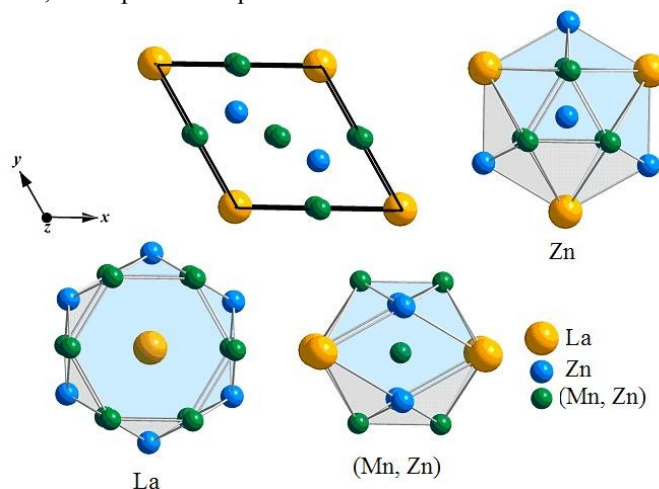
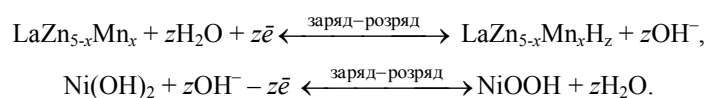


Рис. 2. Кристалічна структура  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0,36$  та координаційні многогранники атомів  
Fig. 2. Crystal structure of  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ ,  $x = 0.36$  and coordination polyhedra of atoms

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування твердого розчину  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  проводили в прототипах хімічних джерел енергії “Swagelok-cell” на прикладі сплаву з  $x = 0,12$  (2 ат. % Mn). Сплав масою 0,3 г у вигляді порошку змішували з електролітом до однорідної маси та заповнювали простір анодної частини акумулятора. Простір катодної частини акумулятора заповнювали змоченою електролітом сумішшю свіжовиготовленого нікель(II) гідроксиду та графіту (90 та 10 мас. %, відповідно). Графіт додавали з метою покращення провідності та зменшення дендритоутворення. У зібраному вигляді катод і анод були відокремлені сепаратором, змоченим електролітом – 6 М розчином KOH. Тестування зразків проводили в гальваностатичному режимі впродовж 30 циклів заряду-розряду. Процес заряду акумулятора проводили при 0,8 мА, а розряду – при 0,2 мА до повного насичення матеріалу анода Гідрогеном (горизонтальне “плато” на зарядній кривій). Для отримання заряд-розрядних кривих використовували аналогово-цифровий модуль з автоматичною реєстрацією сигналу та пакет програм LabView [19]. Кількість поглинутого Гідрогену обчислювали за законом Фарадея.

Окисно-відновні процеси, які відбувалися на електродах під час заряджання і розряджання акумулятора, можна зобразити схемою:



Вибрані зарядні криві для хімічного джерела енергії на основі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0,12$ ) зображено на рис. 3, *a*. Як видно з рисунка зі збільшенням числа циклів значення потенціалу плато заряджання зростало, починаючи від 1,61 до 1,76 В. Найбільш стабільного значення потенціалу сягло на 10–20 циклах – 1,67 В.

Характер розрядних кривих (рис. 3, *б*) показує, що активація матеріалу анода, відбувалася до п'ятого циклу. Номінальна напруга дослідженого джерела енергії перебувала в межах 1,15–1,18 В, що є типовим значенням для нікель-металогідридних акумуляторів. Максимальна кількість поглинутого Гідрогену становила 0,044 Н/ф.о.

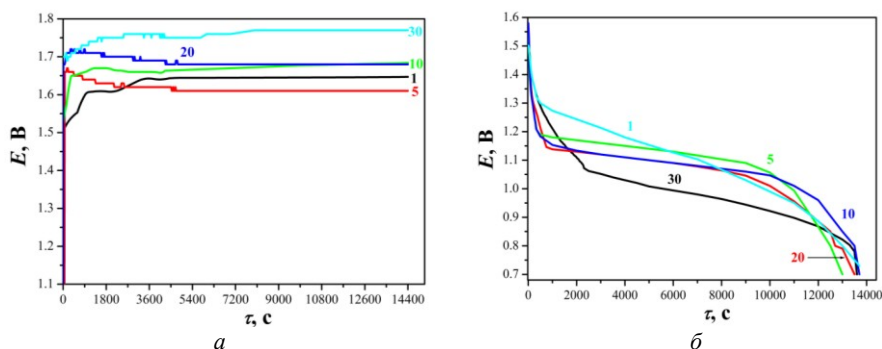


Рис. 3. Зарядні (*a*) та розрядні криві (*б*) для анодного матеріалу на основі  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  (цифрою позначено номер циклу заряду чи розряду)

Fig. 3. Charging (*a*) and discharging curves (*б*) for anode material based on  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  (a numeral indicates the number of charge or discharge cycle)

Рентгенофазовий аналіз матеріалу анода до та після електрохімічного гідрування показав, що він не зазнає суттєвих змін. Незважаючи на те, що зі збільшенням числа циклів заряду-розряду та часу перебування в середовищі електроліту матеріал частково аморфізується та простежується утворення продуктів взаємодії сплаву й електроліту ( $\text{ZnO}$ ), матеріал все ж зберігає первинну структуру вихідної сполуки (рис. 4).

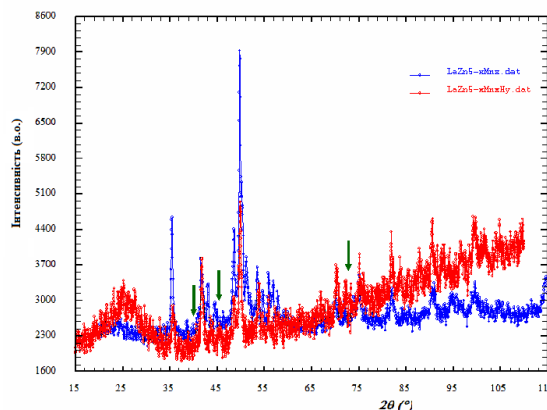


Рис. 4. Дифрактограма зразка складу  $\text{La}_{16,6}\text{Mn}_2\text{Zn}_{81,4}$  до та після електрохімічного гідрування (стрілками позначено рефлекси  $\text{ZnO}$ )

Fig. 4. Powder pattern of the sample  $\text{La}_{16,6}\text{Mn}_2\text{Zn}_{81,4}$  before and after electrochemical hydrogenation (the reflexions from  $\text{ZnO}$  are indicated by the arrows)

Параметри елементарної комірки гідриду  $\text{LaZn}_{4,88}\text{Mn}_{0,12}\text{H}_{0,044}$  ( $a = 5,449(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,293(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 110,40(6) \text{ \AA}^3$ ) порівняно з вихідною сполукою  $\text{LaZn}_{4,88}\text{Mn}_{0,12}$  ( $a = 5,458(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,293(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 110,75(5) \text{ \AA}^3$ ) дещо збільшились. Відносне збільшення об'єму елементарної комірки становить 0,32 %, що підтверджує, що сполука є електрохімічно активною і може поглинати Гідроген.

### Подяка

Автори висловлюють вдячність інженеру Науково-дослідного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка Р. Я. Серкізу за дослідження сплавів методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

1. Handbook of battery materials. *Besenhard J. O.* (ed.). Wiley-VCH ; Weinheim, 1999. 1023 p.
2. *Vincent C. A., Scrosati B.* Modern batteries: an introduction to electrochemical power sources, 2<sup>nd</sup> ed. Arnold. London, 1997. 351 p.
3. Hydrogen in Intermetallic Compounds II. *Mintz M. H., Javob I., Shaltiel D., Schlapbach L.* (eds.). Springer ; Berlin, 1992. 285 p.
4. *Ogden J. M.* Developing an infrastructure for hydrogen vehicles: a Southern California case study // *J. Hydrog. Energy.* 1999. Vol. 24(8). P. 709–730. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00131-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00131-1)
5. *Yartys V. A., Burnashova V. V., Semenenko K. N.* Structural chemistry of hydrides of intermetallic compounds // *Uspekhi Khimii.* 1983. Vol. 52(4). P. 529–562. (in Russian)
6. *Ewe H., Justi E. W., Stephan K.* Elektrochemische Speicherung und Oxidation von Wasserstoff mit der intermetallischen Verbindung  $\text{LaNi}_5$  // *Energy Conversion.* 1973. Vol. 13(3). P. 109–113. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-7480\(73\)90080-6](https://doi.org/10.1016/0013-7480(73)90080-6)
7. *Adzic G. D., Johnson J. R., Mukerjee S. et al.* Abstr. 189<sup>th</sup> Meet. Electrochem. Soc. Los Angeles ; Pennington ; NJ, 1996. P. 65.
8. *Wicke E., Brodowsky H., Zuchner H.* Hydrogen in palladium and palladium alloys. In: *Hydrogen in Metals II. Application-Oriented properties.* Alefeld. G., Völkl J. (eds.). Springer Verlag ; New York, 1978. Vol. 28. P. 73–155.
9. *Adzic G. D., Johnson J. R., Mukerjee S. et al.* Function of cobalt in  $\text{AB}_5\text{H}_x$  electrodes // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253–254. P. 579–582. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02988-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02988-X)
10. *Zelinska O. Ya.* Interaction of zinc with rare earth metals (La, Ce, Sm, Gd, Tb) and cobalt: phase equilibria, crystal structure of the compounds and some physical properties. PhD thesis: 02.00.01. Lviv : Ivan Franko National University of Lviv, 2002. 20 p. (in Ukrainian).
11. *Stetskiv A., Rozdzyńska-Kielbik B., Kowalczyk G. et al.* The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of  $\text{LaT}_{5-x}\text{M}_x$  ( $T = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  and  $M = \text{Al}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Li}$ ) phases // *Solid State Sciences.* 2014. Vol. 38. P. 35–41. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.016>
12. *Stetskiv I. A., Tarasyuk I. I., Kordan V. M. et al.* Electrochemical hydrogenation of alloys  $\text{TbCo}_{4,8}\text{M}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$  ( $M = \text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ) // *Mater. IV Ukr. Scient. Pract. Conf. Young Scientists and Students "Physics and chemistry of solid state: state, achievements and perspectives"*. Lutsk, 2016. P. 143–145 (in Ukrainian).
13. *Kordan V. M., Nytko V. V., Zelinska O. Ya. et al.* Electrochemical insertion of lithium into  $\text{Ti}_3\text{Sn}$  // *Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd.* Lviv, 2016. P. 125.
14. *Ogawa H., Ikawa M., Kawano H. et al.* Metal-hydride electrode for high energy density sealed nickel-hydrogen battery // *16 International Power Sources Symposium.* 1988. P. 393–410.

15. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. Berlin, 1999.
16. King G., Schwarzenbach D. Latcon. Xtal3.7 System. In: Hall S. R., du Boulay D. J., Olthof-Hazekamp R. (eds.). University of Western Australia, 2000.
17. Sheldrick G. M. SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures. University of Goettingen. Germany, 1997.
18. Sheldrick G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. University of Goettingen. Germany, 1997.
19. Fedorov V. P., Nestorenko A. K., Digital signal processing in LabView. DMK Press publishing, 2007. 456 p.

## CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$ SOLID SOLUTION

N. Chorna\*, V. Andrash, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya St., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: chorna.nata15@gmail.com*

Systematic investigation of the interaction between the components in La–Mn–Zn ternary system revealed that binary intermetallic compound  $\text{LaZn}_5$  (structure type  $\text{CaCu}_5$ , space group  $P6/mmm$ ) dissolve some amount of Mn forming a solid solution of substitution  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  with the homogeneity range of about 6 at. %. Alloys for investigation have been synthesized by arc melting of pure metals, further annealing at 500 °C over a two-month period and quenching in cold water. Phase analysis of the samples has been performed on data obtained by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The crystal structure of solid solution has been investigated using single crystal X-ray intensity data collected on Xcalibur Oxford Diffraction diffractometer with graphite-monocromated  $\text{MoK}\alpha$ -radiation using  $\omega$  scans. The space group  $P6/mmm$  was chosen and the initial atomic parameters were found by direct methods, confirming the expected  $\text{CaCu}_5$ -type structure. The refinement of coordinates and displacement parameters of atoms has been carried out by least squares method in anisotropic approximation to  $R_F = 0.0563$  and  $wR = 0.1391$ . The atoms in structure occupy the same positions as in  $\text{CaCu}_5$  structure, yet in 3c position there is a statistic mixture  $M$  (12 % Mn + 88 % Zn). That is why the calculated composition of single crystal corresponds to the  $\text{LaZn}_{4.64}\text{Mn}_{0.36}$  formula.

The effectiveness of electrochemical hydrogenation of the solid solution has been studied on  $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$  alloy,  $x = 0.12$ , which served as anode material, in a prototype of nickel-metal hydride batteries.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and graphite mixture served as cathode material and a 6 M solution of KOH served as electrolyte. Investigation of the alloy over 30 cycles of charge-discharge showed that it is electrochemically active and can reversibly absorb up to 0.044 H/f.u. The crystal structure of obtained  $\text{LaZn}_{4.88}\text{Mn}_{0.12}\text{H}_{0.044}$  hydride remained unchanged, though the unit cell volume naturally increased as compared to the initial sample.

*Keywords:* solid solution, crystal structure, X-ray structure analysis, electrochemical hydrogenation, nickel-metalhydride battery.

Стаття надійшла до редколегії 20.10.2017  
Прийнята до друку 11.04.2018