Chemistry of Metals and Alloys

Chem. Met. Alloys 14 (2021) 64-68
Ivan Franko National University of Lviv
www.chemetal-journal.org

Crystal structure and electrochemical hydrogenation of $HfRe_{2-x}Al_x$ phases

Liana ZINKO[1]*

[1] *Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine*
* *Corresponding author. Tel.: +380-32-2394506; e-mail: lianazinko@gmail.com*

Received November 10, 2021; accepted December 29, 2021; available on-line April 1, 2022
https://doi.org/10.30970/cma14.0428

Crystal structures of the phases $HfRe_{0.88(1)}Al_{1.12(1)}$ and $HfRe_{0.26(1)}Al_{1.74(1)}$ (from the solid solutions based on $HfRe_2$ and $HfAl_2$) were determined from X-ray powder diffraction: structure type $MgZn_2$, Pearson symbol *hP*12, space group *P*6$_3$/*mmc*, *a* = 5.2443(2), *c* = 8.5281(4) Å and *a* = 5.2545(3), *c* = 8.5660(4) Å, respectively. The ability to electrochemical hydrogenation of samples from the regions of existence of $HfRe_{2-x}Al_x$ solid solutions was established. It was determined that the largest discharge capacity (68 mA·h/g) is observed in the prototype battery with an electrode based on the $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ alloy.

Hafnium / Rhenium / Aluminum / X-ray powder diffraction / Solid solution / Crystal structure / Electrochemical hydrogenation

Кристалічна структура та електрохімічне гідрування фаз $HfRe_{2-x}Al_x$

Ліана ЗІНЬКО[1]*

[1] *Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6, UA-79005 Львів, Україна*
* *Контактна особа. Тел.: +380-32-2394506; e-mail: lianazinko@gmail.com*

На основі масивів рентгенівських порошкових дифракційних даних визначено параметри кристалічної структури фаз $HfRe_{0,88(1)}Al_{1,12(1)}$ і $HfRe_{0,26(1)}Al_{1,74(1)}$ (з областей твердих розчинів на основі $HfRe_2$ і $HfAl_2$): структурний тип $MgZn_2$, символ Пірсона *hP*12, просторова група *P*6$_3$/*mmc*, *a* = 5,2443(2), *c* = 8,5281(4) Å і *a* = 5,2545(3), *c* = 8,5660(4) Å, відповідно. Встановлено здатність до електрохімічного гідрування зразків з областей існування твердих розчинів $HfRe_{2-x}Al_x$. Визначено, що найбільша розрядна ємність (68 мА·год/г) спостерігається у прототипа акумулятора з електродом на основі сплаву $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$.

Гафній / Реній / Алюміній / Рентгенівський дифракційний метод порошку / Твердий розчин / Кристалічна структура / Електрохімічне гідрування

Вступ

Сполуки зі структурами фаз Лавеса – типи $MgCu_2$ (символ Пірсона *cF*24, просторова група *Fd*-3*m*), $MgZn_2$ (*hP*12, *P*6$_3$/*mmc*) та $MgNi_2$ (*hP*24, *P*6$_3$/*mmc*) – існують переважно у подвійних системах двох перехідних металів чи перехідного металу і *p*-елемента, а також у відповідних потрійних системах [1, 2]. У системах {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–Al відомі такі фази Лавеса зі структурою типу $MgZn_2$: $TiMn_2$ (*a* = 4,8294, *c* = 7,9309 Å [3]), $ZrMn_2$ (*a* = 5,035, *c* = 8,276 Å [4]), $HfMn_2$ (*a* = 5,002,

c = 8,205 Å [5]), $ZrRe_2$ (a = 5,260, c = 8,621 Å [6]), HfRe2 (a = 5,239, c = 8,584 Å [7]), $ZrAl_2$ (a = 5,281, c = 8,742 Å [8]), $HfAl_2$ (a = 5,250, c = 8,684 Å [9]), TiMnAl (a = 4,978, c = 8,151 Å [10]), ZrMnAl (a = 5,250, c = 8,479 Å [10]), HfMnAl (a = 5,160, c = 8,422 Å [10]).

Мета цієї праці – визначення кристалічної структури і гідрогенсорбційних властивостей фаз $HfRe_{2-x}Al_x$ – твердих розчинів заміщення на основі $HfRe_2$ та $HfAl_2$.

Методика експерименту

Електродуговим сплавлянням шихти металів високої чистоти (Hf ≥ 99,9 мас.%, Re ≥ 99,9 мас.%, Al ≥ 99,999 мас.%) виготовляли зразки для дослідження. Порошковий реній пресували у таблетки безпосередньо перед сплавлянням. У випадку, коли втрати під час сплавляння не перевищували 1 мас.%, то вважали, що склад сплавів дорівнює складу шихти. Потім зразки піддавали гомогенізаційному відпалюванню у вакуумованих кварцових ампулах за температури 1000°C впродовж тижня з наступним загартовуванням у холодній воді. Зразки, як литі, так і відпалені, стійкі до дії атмосферного середовища впродовж тривалого часу.

Рентгенограми отримували з використанням порошкових дифрактометрів ДРОН–2.0М (Fe $K\alpha$ проміння) і STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ проміння). Мікроструктури поверхонь сплавів досліджували на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детектором Oxford Instruments SDD X-Max^{N}20. Для фазового аналізу та визначення структури розрахунків використовували програми STOE WinXPOW [11] і FullProf Suite [12].

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування зразків проводили в прототипах хімічних джерел енергії Swagelok-cell. Подрібнений сплав змішували з електролітом до однорідної маси та заповнювали простір анодної частини акумулятора. У катодній частині акумулятора розміщали змочену електролітом суміш нікель(II) гідроксиду та графіту (90 та 10 мас.%, відповідно). Графіт додавали для покращення провідності. У зібраному вигляді електроди відокремлювали сепаратором, змоченим 6 М розчином KOH. Зразки тестували в гальваностатичному режимі впродовж 30 циклів заряду-розряду: заряд акумулятора проводили при 0,8 мА, а розряд – при 0,2 мА до повного насичення матеріалу анода гідрогеном. Для отримання заряд-розрядних кривих використовували аналогово-цифровий модуль з автоматичною реєстрацією сигналу. Кількість поглинутого гідрогену обчислювали за законом Фарадея.

Результати та обговорення

За 1000°C у системі Hf–Re–Al [13] простежується існування двох обмежених твердих розчинів заміщення $HfRe_{2-x}Al_x$ зі структурою типу $MgZn_2$. Їхня особливість полягає у тому, що бінарні сполуки $HfRe_2$ [7] і $HfAl_2$ [9] мають близькі значення параметрів елементарної комірки та координат атомів. Для підтвердження заміщення атомів Re атомами Al (і навпаки) виконано уточнення кристалічної структури фаз у зразку складу $Hf_{25}Re_{25}Al_{50}$. На дифрактограмі наявні відбиття обох фаз (рисунок 1). Підтвердженням існування двох близьких за складом і однакових за структурою фаз є результати локального рентгеноспектрального аналізу (рисунок 2).

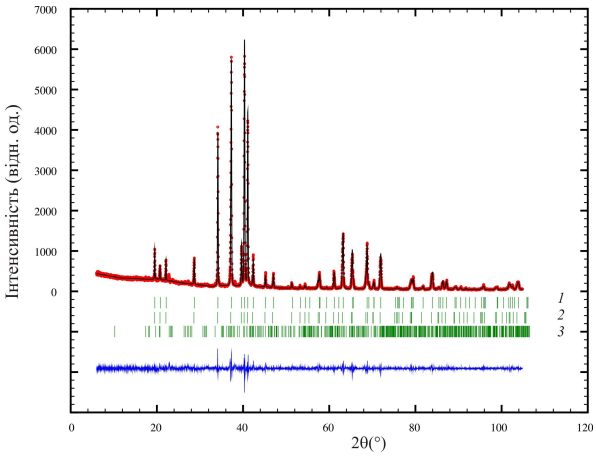


Рисунок 1 Дифрактограма зразка складу $Hf_{25}Re_{25}Al_{50}$ (Cu $K\alpha_1$ проміння). Вертикальні штрихи вказують положення піків для фаз: $HfRe_{0,88}Al_{1,12}$ (1), $HfRe_{0,26}Al_{1,74}$ (2) та Re_4Al_{11} (3).

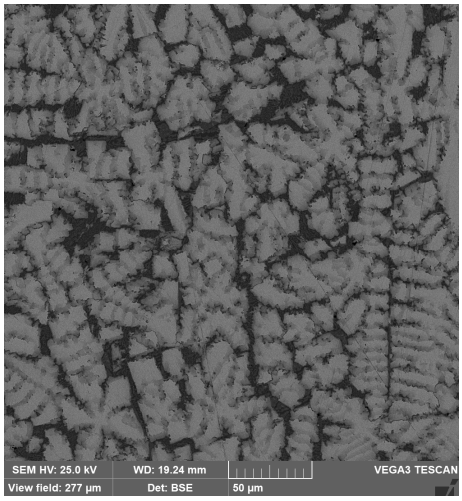


Рисунок 2 Фотографія шліфа зразка складу $Hf_{25}Re_{25}Al_{50}$: світла фаза – $HfRe_{0,88}Al_{1,12}$, сіра фаза – $HfRe_{0,26}Al_{1,74}$, темні включення – Re_4Al_{11}.

Деталі експерименту і результати уточнення кристалічної структури фаз узагальнено в таблиці 1, у таблицях 2-3 наведено координати атомів у цих структурах. Параметри елементарної комірки фаз для складів $HfRe_{0,88}Al_{1,12}$ і $HfRe_{0,26}Al_{1,74}$ збільшуються пропорційно до збільшення вмісту алюмінію, відповідно до розмірів атомів (r_{Hf} = 1,56 Å, r_{Re} = 1,37 Å, r_{Al} = 1,43 Å [14]).

Кристалічна структура обох фаз належить до родини фаз Лавеса, а координаційне оточення атомів гафнію і статистичних сумішей Re/Al є характерним для структур такого типу (рисунок 3). Атоми Hf знаходяться в центрах 16-вершинників Франка-Каспера, тоді як атоми Re та Al центрують ікосаедри.

Фази Лавеса піддаються оборотному гідруванню/дегідруванню з незначною зміною параметрів елементарної комірки. З метою дослідження впливу співвідношення вмісту ренію і алюмінію на гідрогенсорбційні властивості фаз твердих розчинів $HfRe_{2-x}Al_x$ виготовлено і досліджено здатність до електрохімічного гідрування трьох зразків, $Hf_{32}Re_{53}Al_{15}$, $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ і $Hf_{30}Re_{10}Al_{60}$. Дифрактограму зразка $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ до і після гідрування зображено на рисунку 4.

Розподіл елементів на поверхні електродного матеріалу на основі зразка $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ представлено на рисунку 5. Слід зазначити, що деякі ділянки протравлені розчином електроліту, і видно темні ділянки (більший вміст оксигену), що, можливо, зумовлене утворенням аморфного $Al(OH)_3$. За умов експерименту простежується збереження кристалічної структури твердих розчинів та часткова аморфізація матеріалу електродів (рисунок 6).

Таблиця 1 Деталі експерименту та кристалографічні характеристики фаз $HfRe_{2-x}Al_x$*.

Склад фази	$HfRe_{0,88(1)}Al_{1,12(1)}$	$HfRe_{0,26(1)}Al_{1,74(1)}$
Вміст, мас.%	75,7	23,9
Структурний тип	$MgZn_2$	$MgZn_2$
Символ Пірсона	*hP*12	*hP*12
Кількість формульних одиниць *Z*	4	4
Просторова група	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Дифрактометр	STOE Stadi P	
Проміння, довжина хвилі, Å	Cu $K\alpha_1$, 1,54056	
Межі 2θ, °	6,00-104,865	
Крок 2θ, °, час знімання, с	0,015, 300	
Параметри елементарної комірки, Å	*a* = 5,2443(2) *c* = 8,5281(4)	*a* = 5,2545(3) *c* = 8,5660(4)
Об'єм елементарної комірки *V*, Å^3	203,12(1)	204,82(2)
Густина, г/см^3	12,19	8,898
Параметри профілю *U*, *V*, *W*	0,091(3), 0,015(1), 0,007(1)	
Фактори розбіжності R_p, R_{wp}	0,0779, 0,103	
Фактор розбіжності R_B	0,0299	0,0494

*Вміст фази Re_4Al_{11} (структура типу Mn_4Al_{11}, *aP*15, *P*-1, *a* = 5,172, *b* = 5,154, *c* = 8,959 Å, α = 74,83, β = 90,43, γ = 80,24° [15]) становить < 1 мас.%.

Таблиця 2 Координати і параметри зміщення атомів у структурі $HfRe_{0,88(1)}Al_{1,12(1)}$ (*hP*12, $P6_3/mmc$).

Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*	B_{iso}, Å^2
Hf	4*f*	1/3	2/3	0,5629(2)	0,46(1)
*M*1*	2*a*	0	0	0	0,15(1)
*M*2**	6*h*	0,1700(5)	0,3400(5)	1/4	0,29(1)

**M*1 = 0,385(1)Re + 0,615(1)Al; ***M*2 = 0,459(1)Re + 0,541(1)Al

Таблиця 3 Координати і параметри зміщення атомів у структурі $HfRe_{0,26(1)}Al_{1,74(1)}$ (*hP*12, $P6_3/mmc$, $B_{overall}$ = 0,024(2) Å^2).

Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*
Hf	4*f*	1/3	2/3	0,5644(3)
*M*1*	2*a*	0	0	0
*M*2**	6*h*	0,1698(17)	0,3396(17)	1/4

**M*1 = 0,155(1)Re + 0,845(1)Al; ***M*2 = 0,124(1)Re + 0,876(1)Al

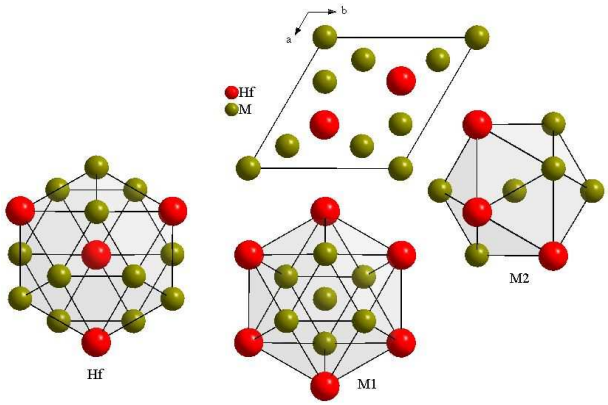


Рисунок 3 Проєкція кристалічної структури фази $HfRe_{0,88}Al_{1,12}$ на площину *ab* і координаційні поліедри атомів $\underline{Hf}M_{12}Hf_4$ та $\underline{M}M_6Hf_6$.

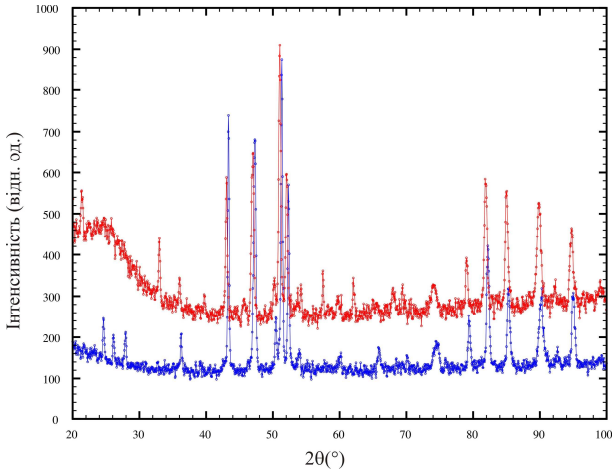


Рисунок 4 Дифрактограма зразка $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ до (синя) і після (червона) гідрування (Fe *K*α проміння).

На рисунку 7 зображено зарядні та розрядні криві 10 циклу після активації матеріалу) для прототипу хімічного джерела електричної енергії з анодом на основі досліджених сплавів. Електрод на основі сплаву складу $Hf_{30}Re_{10}Al_{60}$ характеризується більшою питомою розрядною ємністю (62 мА·год/г) та вищою номінальною розрядною напругою 1,35 В, ніж електрод на основі $Hf_{32}Re_{53}Al_{15}$ (C_m = 59 мА·год/г, E = 1,24 В). Найбільша корозійна активність як і найкраща розрядна ємність (C_m = 68 мА·год/г, E = 1,35 В) спостерігається у прототипа акумулятора з електродом на основі $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$.

Внаслідок гідрування простежується незначне збільшення параметрів елементарної комірки фаз Лавеса, зокрема в зразку $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$: a = 5,2568(3) → 5,2635(5) Å, c = 8,5698(8) → 8,5836(13) Å, яке свідчить про включення атомів гідрогену. Склади одержаних гідридів можна описати формулами: $HfRe_{1,55}Al_{0,45}H_{1,03}$, $HfRe_{0,43}Al_{1,57}H_{0,75}$ і $HfRe_{0,29}Al_{1,71}H_{0,67}$ для сплавів $Hf_{32}Re_{53}Al_{15}$, $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ і $Hf_{30}Re_{10}Al_{60}$, відповідно. Варто зазначити, що збільшення вмісту алюмінію викликає підвищення номінальної розрядної напруги.

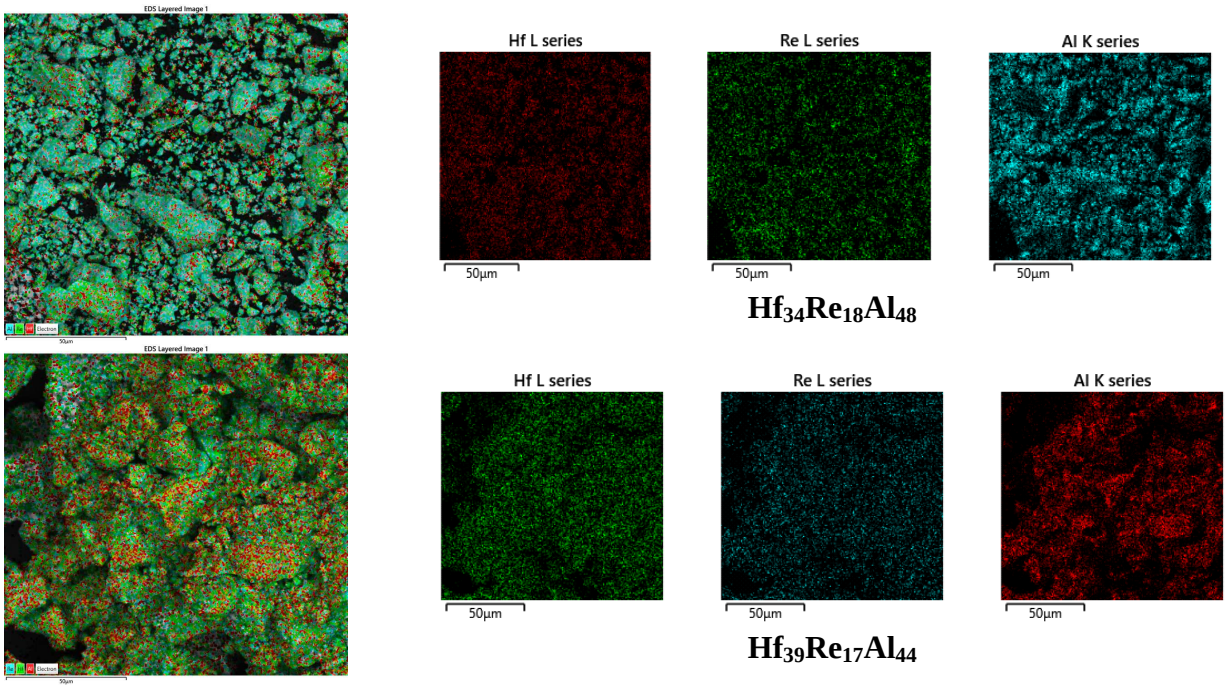
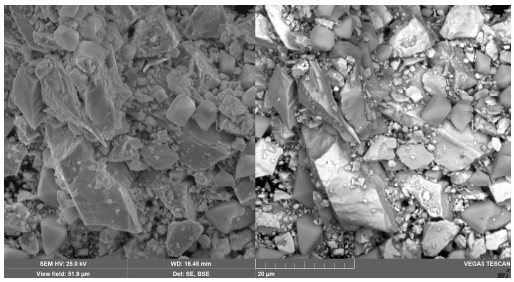
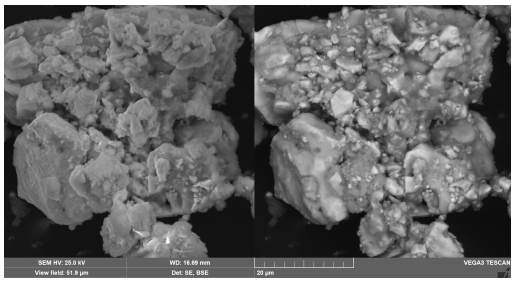


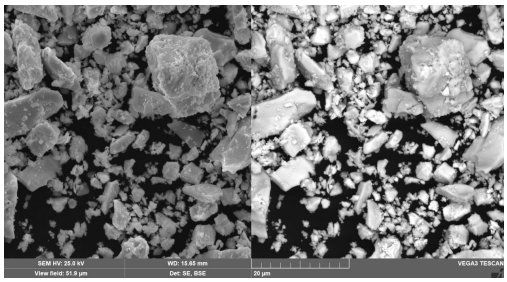
Рисунок 5 Розподіл елементів на поверхні зразка складу $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ до (згори) і після (знизу) електрохімічного гідрування.



а



б



в

Рисунок 6 Зображення електродів після електрохімічного гідрування зразків $Hf_{32}Re_{53}Al_{15}$ (*а*), $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ (*б*), $Hf_{30}Re_{10}Al_{60}$ (*в*) (SE детектор – зліва та BSE детектор – справа, збільшення в 5330 разів).

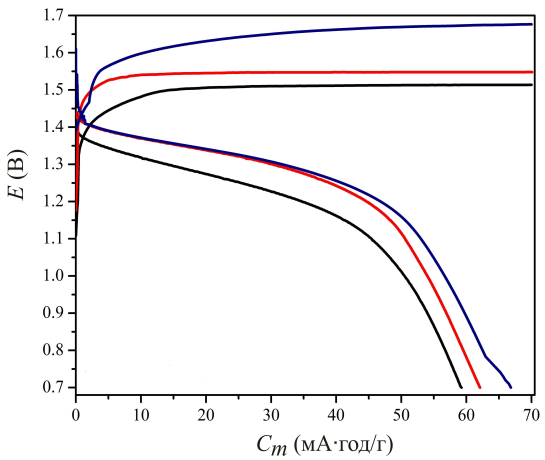


Рисунок 7 Зарядні і розрядні криві після 10 циклу для хімічного джерела електричної енергії з електродами на основі $Hf_{32}Re_{53}Al_{15}$ (чорна), $Hf_{30}Re_{15}Al_{55}$ (синя) і $Hf_{30}Re_{10}Al_{60}$ (червона).

Характер досліджених кривих та отримані електрохімічні параметри добре корелюють із серіями твердих розчинів на основі $GdFe_2$ та $GdMn_2$ [16], що кристалізуються у структурі кубічної фази Лавеса. Включення гідрогену за низьких тисків (електрохімічне гідрування) у структуру фаз Лавеса здійснюється у тетраедричні пустоти. Включення великих кількостей гідрогену призводить до руйнування вихідної структури та утворення аморфних гідридів на основі компонентів.

Подяка

Авторка вдячна н.сп. В. Кордану за допомогу у виконанні мікроструктурних досліджень та електрохімічному гідруванні зразків.

Літературні посилання

[1] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, ASM International, Materials Park, OH, USA, Release 2021/22.

[2] P. Villars, H. Okamoto, I. Savysyuk, K. Cenzual (Eds.), *ASM Alloy Phase Diagram Database*, ASM International, Materials Park OH, USA, Release 2006/2021.

[3] X.L. Yan, X.Q. Chen, A.V. Grytsiv, P. Rogl, R. Podloucky, H.G. Schmidt, G. Giester, X.Y. Ding, *Intermetallics* 16 (2008) 16-26.

[4] J.J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, P. Fischer, *Solid State Commun.* 31 (1979) 47-50.

[5] V.N. Svechnikov, V.V. Pet'kov, *Metallofizika* 64 (1976) 24-27.

[6] E.M. Sokolovskaya, M.V. Rayevskaya, G.S. Fomin, *Metall.* 6 (1978) 150-153.

[7] V.B. Compton, B.T. Matthias, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 651-654.

[8] A. Israel, I. Jacob, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, H. Pinto, M. Melamud, *J. Alloys Compd.* 253/254 (1997) 265-267.

[9] J.C. Schuster, H. Nowotny, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 341-346.

[10] A.E. Dwight, *J. Less-Common Met.* 34 (1974) 279-284.

[11] *STOE WinXPOW, Version 1.2*, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.

[12] J. Rodriguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter* 26 (2001) 12-19.

[13] Л. Зінько, О. Мацелко, Г. Ничипорук, Р. Гладишевський, *Зб. наук. праць XVIII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2021»*, Львів, Україна, 2021, с. H25.

[14] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, United Kingdom, 1991, 251 p.

[15] S. Niemann, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* 48 (1993) 1767-1773.

[16] N.O. Chorna, V.M. Kordan, A.M. Mykhailevych, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, K. Kluziak, R.Ya. Serkiz, V.V. Pavlyuk. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* 2 (2021) 139-149.