

УДК: 546.302+ 548.312.6+544.653.1+ 621.355.8

СИНТЕЗ, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ СПЛАВУ НА ОСНОВІ LaNi_5 , ЛЕГОВАНОГО Zr , Mg ТА Sn

І. Калитовський*, О. Зелінська, В. Кордан, А. Зелінський, Г. Дмитрів, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: ihor.kalytovskyi@lnu.edu.ua

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено фазовий склад та структурні характеристики високоентропійного сплаву $\text{La}_{11,7}\text{Zr}_{5,0}\text{Ni}_{73,3}\text{Mg}_{5,0}\text{Sn}_{5,0}$, основною фазою у якому є $\text{La}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{Ni}_{4,40}\text{Mg}_{0,15}\text{Sn}_{0,45}$, легована похідна бінарного інтерметаліду LaNi_5 (структурний тип CaCu_5 , просторова група $P6/mmm$). Електрохімічне гідрування цього сплаву у прототипі нікель-металогідридного акумулятора дало змогу визначити, що він абсорбує водень (до 0,213 Н/ф.о). Підтвердженням цьому є збільшення об'єму елементарної комірки основної фази внаслідок гідрування ($\Delta V/V = 0,057$), отримане на підставі повнопрофільного уточнення масиву рентгенівських даних. Після електрохімічних процесів простежували збільшення пористості поверхні зерен та часткову аморфізацію матеріалу анода, проте структура та склад зразка залишилися стабільними протягом усього періоду електрохімічного гідрування.

Ключові слова: інтерметалічна сполука, електрохімічне гідрування, електродний матеріал, нікель-металогідридний акумулятор.

DOI: <https://doi.org/10.30979/vch.6601.094>

1. Вступ

Інтерметалічна сполука LaNi_5 (СТ CaCu_5 , ПГ $P6/mmm$) відома своїми гідрогенсорбційними властивостями. Електродні матеріали на її основі широко використовують у нікель-металогідридних джерелах хімічної енергії (ХДЕЕ). Їх теоретична енергоємність становить 375 мА·год/г за вмісту водню більше 6 Н/ф.о., тоді як експериментально досягнуті значення є меншими через низку факторів, таких як деградація електрода під час електрохімічних процесів у лужному електроліті та пасивація його поверхні. Для нівелювання небажаних процесів проводять модифікацію хімічного складу шляхом легування.

Ідея утворення максимально розупорядкованих фаз загалом є поширеною серед науковців близько двадцяти років, однак її головно застосовує для матеріалів хімічних джерел енергії на основі багатокомпонентних фаз з використанням мішметалу, який містить декілька рідкісноземельних металів (РЗМ), таких як церій, лантан, ітрій, празеодим та неодим. Додавання у склад гідрогенсорбційної фази легуючих компонентів з різними фізико-хімічними характеристиками часто приводить до синергетичного ефекту, саме тому систематичні дослідження у цьому напрямі є актуальними та затребуваними. Високоентропійна розупорядкована система характеризується меншою енергією активації, що проявляється у видачі енергії під час процесів сорбції–десорбції.

У літературі немає систематичних досліджень кристалічної структури багатокомпонентних фаз на основі LaNi_5 , легованих цирконієм та *p*-елементами. Деякі багатокомпонентні системи вивчали на предмет сорбції водню, наприклад, автори праці [1] досліджували вплив купруму на властивості фаз $\text{La}_{0,62}\text{Ce}_{0,38}\text{Zr}_{0,006}\text{Mn}_{0,258}\text{Co}_{0,282}\text{Ni}_{4,1}\text{Al}_{0,336}\text{Si}_{0,018}$ та $\text{Cu}_{0,24}\text{La}_{0,62}\text{Ce}_{0,38}\text{Zr}_{0,006}\text{Mn}_{0,258}\text{Co}_{0,282}\text{Ni}_{3,86}\text{Al}_{0,336}\text{Si}_{0,018}$. Дослідження впливу легування на електрохімічні властивості твердого розчину $\text{Co}_{0,60}\text{Cu}_{0,30}\text{LaMn}_{0,30}\text{Ni}_{3,80}$ описано в праці [2], фазу $\text{Ce}_{0,25}\text{Cu}_{0,30}\text{La}_{0,75}\text{Mn}_{0,90}\text{Ni}_{3,80}$ охарактеризовано в літературі [3].

Хімічний склад електродного матеріалу впливає на електрохімічну поведінку та стабільність фази в агресивному розчині лужного електроліту, тоді як структурні особливості його визначають можливість включення водню у порожнини структури (октаедричні чи тетраедричні). Структурний тип CaCu_5 має декілька варіантів порожнин для включення атомів водню. За невеликого вмісту водню реалізовується структурний тип $\text{LaNi}_5\text{H}_{0,4}$, у якому атоми водню частково заповнюють положення 12n. У випадку часткового заповнення положень 6m та 6i реалізовується структурний тип утвореного гідриду LaNi_5H_3 . За великого вмісту водню реалізовується тип LaNi_5H_6 , у якому атоми водню частково заповнюють положення 12o. Варто зазначити, що найбільш цікавими є порожнини, утворені атомами РЗМ, оскільки з геометричної точки зору вони мають більший об'єм для включення атома малого розміру. З метою визначення точної локалізації атомів водню проводять нейтронівську дифракцію дейтеридів, зокрема автори [4] встановили кристалічну структуру дейтеридів-включення різного складу на основі розупорядкованої інтерметалічної фази $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{D}_{1,33}$, що кристалізується в структурному типі $\text{Ce}(\text{Mn}_{0,08}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,71}\text{Al}_{0,06})_5\text{H}_{1,3}$ (символ Пірсона *hP24*), та $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{D}_{6,3}$, що кристалізується в структурному типі $\text{La}(\text{Mn}_{0,08}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,71}\text{Al}_{0,06})_5\text{H}_{5,57}$ (символ Пірсона *hP40*).

Оборотний процес інтеркаляції-деінтеркаляції зі збереженням вихідної структури та значний вміст сорбованого водню підвищують ємність акумулятора та його ресурс. Не менш важливою є інертність електродів щодо електроліту під час пропускання електричного струму (без пасивації поверхні чи проходження побічних реакцій на поверхні електрода). Сьогодні досліджено велику кількість сполук та твердих розчинів, що мають здатність до сорбції водню, однак лише невелика частина має здатність до оборотного гідрування зі збереженням кристалічної структури, що дає змогу використовувати матеріали багаторазово. Ще меншу кількість фаз можна використовувати як електродний матеріал у металогідридних акумуляторах [5]. Це пов'язано з хімічною взаємодією компонентів матеріалу з електролітом та відносно низькими тисками в ХДЄЕ. Мета цієї праці – синтезувати багатокомпонентний інтерметалід на основі LaNi_5 , легований Zr, Mg та Sn, визначити фазовий склад, кристалічну структуру та дослідити цей сплав як електродний матеріал під час електрохімічного гідрування.

2. Матеріали та методика експерименту

Синтез сплаву проводили електродуговим сплавлянням високочистих металів (>999 мас. часток основного компонента) у електродуговій печі в інертній атмосфері аргону, використовуючи пористий Ті як гетер. Для гомогенізації сплав відпалювали у вакуумованій кварцовій ампулі в муфельній печі впродовж 2 тижнів за температури 400 °С та згодом, не розбиваючи ампули, гартували у холодній воді.

Рентгенофазовий аналіз зразка виконували за масивом порошкових даних, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2.0М (FeK α -проміння, $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, крок сканування – 0,05°), використовуючи програму PowderCell [6]. Повнопрофільне уточнення дифрактограм провели методом Рітвельда за допомогою програми FullProf [7]. Кількісний і якісний склад фаз та морфологію поверхні зразка до та після електрохімічного гідрування дослідили методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на електронному мікроскопі TescanVega3 LMU з EDX-системою Oxford Instruments Aztec ONE.

Електрохімічне гідрування сплаву проводили у двоелектродному прототипі хімічного джерела електричної енергії (ХДЄЕ) “Swagelok-cell”. Як катодний матеріал використали свіжосинтезований нікель(II) гідроксид, який розтерли в порошок та для збільшення провідності змішали з порошком графіту (9:1 за масою). Досліджуваний сплав, масою 0,3 г, подрібнений до порошкоподібного стану, слугував анодним матеріалом (за розряджання). Як електроліт використали 6М розчин калій гідроксиду, яким змочували катодний і анодний простір ХДЄЕ. Останні були розділені сепаратором, виготовленим з пресованої целюлози. Процес заряджання та розряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густини струму 1,0 мА/см² упродовж 30 циклів заряджання–розряджання. Усі електрохімічні дослідження проводили на двоканальному гальваностаті MTech G410-2 [8]. Після завершення електрохімічних вимірювань заряджені електродні матеріали виймали з моделі ХДЄЕ, змішували з індиферентним маслом та оперативно отримували масив даних методом рентгенівської дифракції порошку.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Рентгенофазовий аналіз порошку синтезованого зразка La_{11,7}Zr_{5,0}Ni_{73,3}Mg_{5,0}Sn_{5,0} підтвердив існування очікуваної фази складу La_{0,92}Zr_{0,08}Ni_{4,40}Mg_{0,15}Sn_{0,45}, яка, як і бінарний інтерметалід LaNi₅, кристалізується в структурі типу CaCu₅ (просторова група *P6/mmm*, символ Пірсона *hP6*), та виявив відбиття додаткової фази, похідної від бінарного інтерметаліду ZrNi₅ з кубічною структурою типу AuBe₅ (просторова група *F-43m*, символ Пірсона *cF24*). Повнопрофільне уточнення дифрактограми зразка методом Рітвельда (рис. 1) дало можливість уточнити кристалічну структуру цих фаз, керуючись даними ЕДРС його мікроструктури (рис. 2). За результатами останнього, основна сіра фаза має склад La_{15,01}Zr_{1,27}Ni_{73,88}Mg_{1,91}Sn_{7,93}, що у мольних частках відповідає складу La_{0,92}Zr_{0,08}Ni_{4,40}Mg_{0,15}Sn_{0,45} і є, очевидно, похідною від LaNi₅, тоді як додаткова чорна фаза, вкраплена у неї, має склад Zr_{13,15}La_{3,92}Ni_{76,92}Mg_{3,02}Sn_{2,99}, що у мольних частках відповідає складу Zr_{0,77}La_{0,23}Ni_{4,60}Mg_{0,20}Sn_{0,20}, і є похідною від ZrNi₅, відповідно.

У структурі інтерметаліду La_{0,92}Zr_{0,08}Ni_{4,40}Mg_{0,15}Sn_{0,45} (структурний тип CaCu₅) атоми Zr частково заміщають атоми La, таким чином положення 1a 0 0 0 зайняте статистично сумішшю 0,92La + 0,08Zr. Атоми Mg і Sn частково заміщають атоми Ni в положеннях 2c 1/3 2/3 0 і 3g 1/2 0 1/2, склад статистичної суміші в обох випадках зафіксовано як 0,88Ni + 0,03Mg + 0,09Sn. Загальний параметр зміщення атомів в ізотропному наближенні становить $B_{ov} = 2,7(1) \text{ \AA}^2$. Параметри елементарної комірки сполуки уточнено до значень $a = 0,50272(2) \text{ нм}$, $c = 0,40325(3) \text{ нм}$, $V = 0,08826(1) \text{ нм}^3$. Фактори розбіжності при цьому дорівнюють $R_p = 3,49 \%$, $R_{wp} = 4,45 \%$, $R_{Bragg} = 3,19 \%$. Параметри елементарної комірки додаткової фази Zr_{0,77}La_{0,23}Ni_{4,60}Mg_{0,20}Sn_{0,20} (структурний тип AuBe₅) уточнено до значень $a = 0,67467(3) \text{ нм}$, $V = 0,30710(2) \text{ нм}^3$, загальний параметр зміщення атомів в ізотропному наближенні становить $B_{ov} = 4,8(4) \text{ \AA}^2$,

$R_{\text{Bragg}} = 3,77\%$. У структурі цього інтерметаліду атоми La частково заміщають атоми Zr, тобто положення $4a\ 0\ 0\ 0$ зайняте статистично сумішшю $0,77\text{Zr} + 0,23\text{La}$.

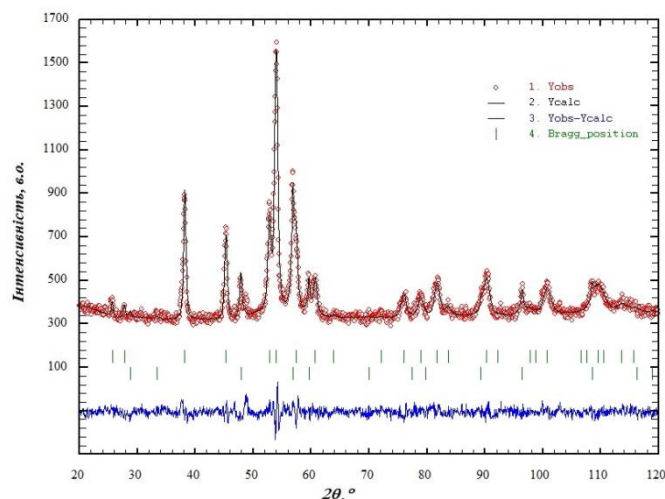


Рис. 1. Дифрактограма зразка $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ до електрохімічного гідрування (червоні кружечки – експериментальна, чорна лінія – теоретична, синя лінія – різницєва дифрактограма зразка, зелені штрихи – положення Брегівських піків)

Fig. 1. XRD powder pattern of $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ sample before electrochemical hydrogenation (red circles – experimental, black line – theoretical, blue line – difference powder pattern of the sample, green dashes – Bragg peaks positions)

Атоми Mg і Sn частково заміщають атоми Ni в положеннях $4c\ 1/4\ 1/4\ 1/4$ і $16e\ 0,6283(5)\ 0,6283(5)\ 0,6283(5)$, склад статистичної суміші в обох випадках зафіксовано як $0,92\text{Ni} + 0,04\text{Mg} + 0,04\text{Sn}$.

Електрохімічне гідрування зразка впродовж 30 циклів показало, що він досить добре поглинає водень, демонструючи високу електрохімічну ефективність $\eta = 96\%$ та час розрядження $t_{\text{розряд}} \approx 3,8$ год (для 10 циклу). Максимальна кількість поглинутого водню становила $0,213\text{ H/ф.о.}$, що підтверджує той факт, що сполука є електрохімічно активною і здатна до оборотної інтеркаляції-деінтеркаляції водню. Вибрані криві заряджання для хімічного джерела енергії на основі сплаву $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ зображено на рис. 3, а. З рисунка бачимо, що зі збільшенням числа циклів значення потенціалу плато заряджання зростало, починаючи від 1,37 до 1,69 В. Найбільш стабільного значення потенціалу воно набуло на 20–25 циклах – в межах 1,55 В. Характер кривих розрядження (рис. 3, б) підтверджує, що активація матеріалу анода відбувалася впродовж перших п'яти циклів. Номінальна напруга дослідженого джерела енергії становила 1,20–1,25 В, що є типовим значенням для нікель-металогідридних акумуляторів.

Зі збільшенням числа циклів заряджання-розрядження простежували часткову аморфізацію матеріалу електрода. Про останнє свідчила поява аморфного гало на дифрактограмі зразка за невисоких значень кутів $2\theta = 20\text{--}32^\circ$ (рис. 4), а також зміни морфології поверхні та складу зерен, які виявляли за допомогою SEM та EDX-аналізу (рис. 5). Зокрема, унаслідок електрохімічних процесів блокоподібні частинки вихідного зразка зменшувалися в розмірі, ставали рихлими, часто об'єднуючись у агрегати

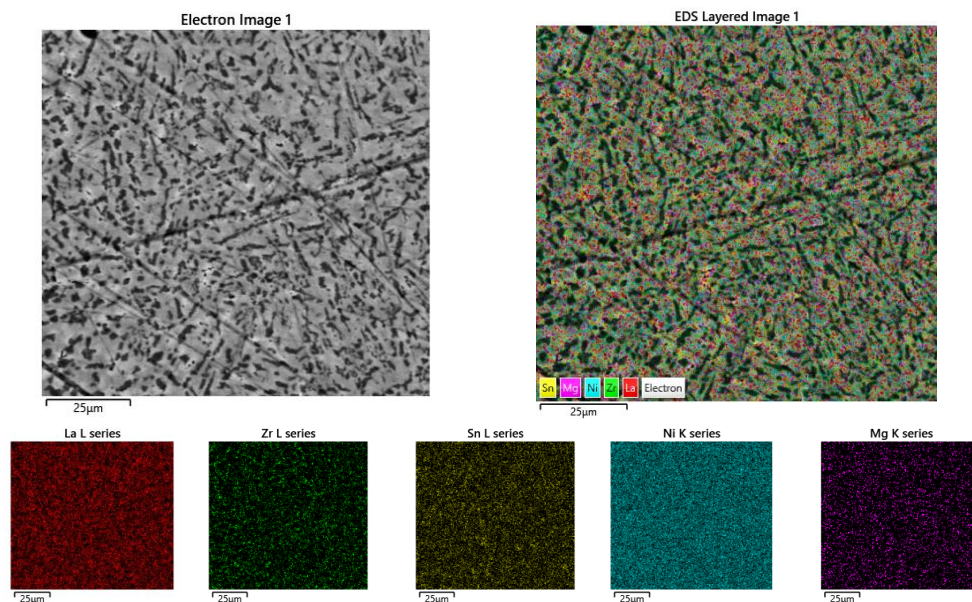


Рис. 2. Фотографія мікроструктури сплаву $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ до електрохімічного гідрування та розподіл елементів по поверхні зразка (сіра фаза – $\text{La}_{15.01}\text{Zr}_{1.27}\text{Ni}_{73.88}\text{Mg}_{1.91}\text{Sn}_{7.93}$, чорна фаза – $\text{Zr}_{13.15}\text{La}_{3.92}\text{Ni}_{76.92}\text{Mg}_{3.02}\text{Sn}_{2.99}$)
Fig. 2. Microphotograph of $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ alloy for electrochemical hydrogenation and distribution of elements on the surface of the sample (grey phase – $\text{La}_{15.01}\text{Zr}_{1.27}\text{Ni}_{73.88}\text{Mg}_{1.91}\text{Sn}_{7.93}$, black phase – $\text{Zr}_{13.15}\text{La}_{3.92}\text{Ni}_{76.92}\text{Mg}_{3.02}\text{Sn}_{2.99}$)

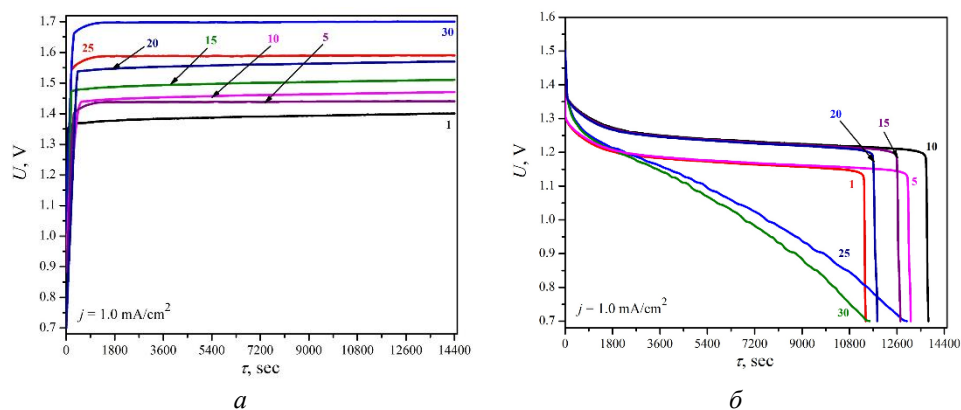


Рис. 3. Зарядні (а) та розрядні (б) криві для прототипу ХДЕЕ з електродом на основі сплаву $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ (цифрою позначено номер циклу заряджання чи розряджання)
Fig. 3. Charging (a) and discharging curves (b) for a battery prototype with an electrode based on $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ alloy (the number of the charging or the discharging cycle is indicated by a digit)

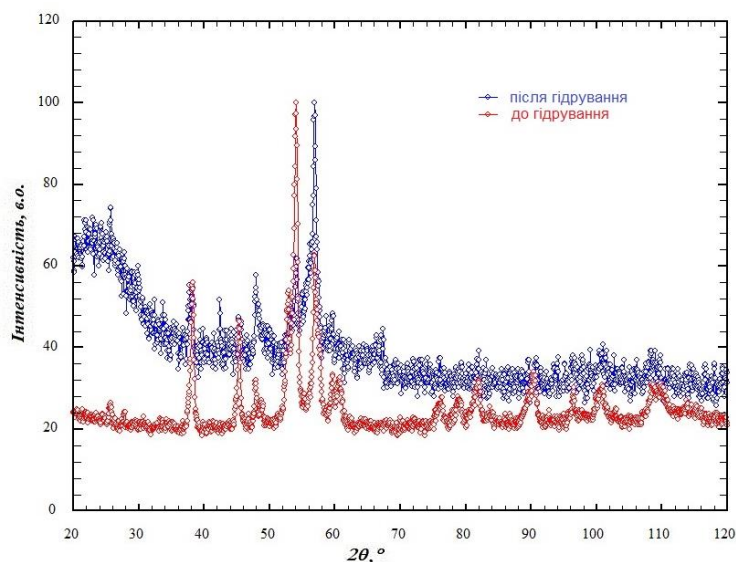


Рис. 4. Порівняння дифрактограм зразка $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ до (нижній профіль) та після (верхній профіль) електрохімічного гідрування
Fig. 4. Comparison of the XRD powder patterns of $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ sample before (bottom) and after (top) electrochemical hydrogenation

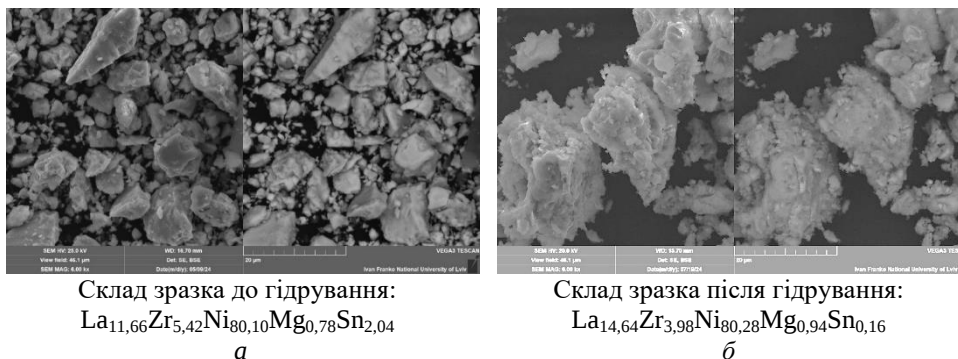


Рис. 5. СЕМ-зображення електродного матеріалу на основі $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ до (а) та після (б) електрохімічного гідрування та результати ЕДПС зразка
Fig. 5. SEM images of the electrode material based on $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ before (a) and after (b) electrochemical hydrogenation, and the results of EDS of the sample

неправильної форми. Інтегральний склад електрода на основі п'ятикомпонентного сплаву до ($\text{La}_{11.66}\text{Zr}_{5.42}\text{Ni}_{80.10}\text{Mg}_{0.78}\text{Sn}_{2.04}$) та після ($\text{La}_{14.64}\text{Zr}_{3.98}\text{Ni}_{80.28}\text{Mg}_{0.94}\text{Sn}_{0.16}$) гідрування демонструє зменшення вмісту олова в зразку електродного матеріалу, що свідчить про його вилугування в розчині електроліту під час прикладання зовнішнього навантаження. Натомість кристалічна структура матеріалу залишалася стабільною протягом усього періоду електрохімічного гідрування.

Параметри елементарної комірки основної фази після завершення гідрування становили $a = 0,5006(2)$ нм, $c = 0,4069(3)$ нм, $V = 0,08831(7)$ нм³, відносно збільшення об'єму елементарної комірки – $\Delta V/V = 0,057$. Виявлена у зразку домішкова фаза $\text{Zr}_{0,77}\text{La}_{0,23}\text{Ni}_{4,60}\text{Mg}_{0,20}\text{Sn}_{0,20}$ на процес гідрування, як показали електрохімічні дослідження, не впливає через невелику кількість її у зразку. Параметри її елементарної комірки після гідрування становили $a = 0,67530(7)$ нм, $V = 0,30795(5)$ нм³.

4. Висновки

Легування бінарної інтерметаліду LaNi_5 цирконієм, магнієм та оловом привело до утворення багатокомпонентної фази $\text{La}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{Ni}_{4,40}\text{Mg}_{0,15}\text{Sn}_{0,45}$, елементний склад якої було визначено методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Повнопрофільне уточнення дифрактограми зразка підтвердило, що синтезована фаза кристалізується в гексагональній структурі типу CaCu_5 , положення $1a$ у якій зайняте статистично сумішшю лантану і цирконію, а положення $2c$ і $3g$ – статистично сумішшю нікелю, магнію і стануму. Електрохімічне гідрування багатокомпонентного інтерметаліду підтвердило її здатність до оборотної інтеркаляції–деінтеркаляції водню, демонструючи високу ефективність та час розряду. Збільшення числа циклів заряджання–розряджання привело до часткової з аморфізації матеріалу електрода та зменшення вмісту олова в зразку, що вказувало на його вилугування в розчині електроліту при прикладанні зовнішнього навантаження. Натомість кристалічна структура матеріалу залишалася стабільною протягом усього періоду електрохімічного гідрування. У майбутньому як легуючі добавки планується використати алюміній та галій, що можуть підвищити стійкість сплавів до деградації в лужному середовищі електроліту, покращити циклічну стабільність та збільшити термін служби відповідних електродів хімічних джерел енергії.

5. Подяка

Роботу виконано в рамках держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації 0124U001013 та 0124U001146). ОЗ, ВК, АЗ, ГД та ВП вдячні Simons Foundation за фінансову підтримку (грант SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Young K., Chao B., Huang B., Nei J. Effects of Cu-substitution on $\text{La}_{0,62}\text{Ce}_{0,38}(\text{NiCoMnAlSiZr})_{5,3}$ metal hydride alloy // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 588. P. 235–241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.039>.
2. Ni C., Zhou Z., Zhu D., Wang Z., Zhang D., Zhang Y. Improved electrochemical properties of Cu-doped $\text{LaNi}_{4,1-x}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Cu}_x$ ($x = 0-0.45$) hydrogen storage alloys at 238 K // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10. P. 287–302. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)04993-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)04993-3).
3. Fan Y., Peng X., Liu B., Zhang B., Peng Q., Ji L. Microstructures and electrochemical hydrogen storage performances of $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_{3,80}\text{Mn}_{0,90}\text{Cu}_{0,30}(\text{V}_{0,81}\text{Fe}_{0,19})_x$ ($x = 0-0.20$) alloys // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 7042–7049. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.099>.
4. Czub J., Jamka W., Przewoznik J., Zarzecka A., Hoser A., Wallacher D., Grimm N., Gondek L. Structural peculiarities in the β phase of the $\text{La}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Ni}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ deuterides // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 788. P. 533–540. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.259>.
5. Handbook of Battery Materials. Besenhard J. O. (ed.). Wiley-VCH; Weinheim, 1999. 1023.
6. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.

7. J. Rodriguez-Carvajal // in: Proceedings of the XV Congress of International Union of Crystallography, Satellite Meeting on Powder Diffraction. Toulouse; France, 1990. P. 127.
8. <http://mtech.lnu.edu.ua/mtech.htm>.

SYNTHESIS, PHASE ANALYSIS AND ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF AN ALLOY ON THE BASIS OF LaNi_5 DOPPED WITH Zr, Mg AND Sn

I. Kalytovskii*, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, G. Dmytriv, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: ihor.kalytovskiy@lnu.edu.ua

Phase composition and structural characteristics of a high-entropy alloy $\text{La}_{11.7}\text{Zr}_{5.0}\text{Ni}_{73.3}\text{Mg}_{5.0}\text{Sn}_{5.0}$ with the main phase $\text{La}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{Ni}_{4.40}\text{Mg}_{0.15}\text{Sn}_{0.45}$, a doped derivative of the binary intermetallic compound LaNi_5 (CaCu₅-type structure, space group $P6/mmm$), were investigated using powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The alloy was synthesised by arc melting of pure components in stoichiometric composition, with the exception of Mg, which was taken in excess of 5 wt.% under a purified argon atmosphere. After that, the alloy was further annealed at 400 °C for two weeks in sealed evacuated silica tubes and later was quenched in cold water without breaking the ampoules. Phase analysis of the sample was carried out based on powder data obtained on a diffractometer DRON-2.0M (FeK α -radiation) using the PowderCell program. Full-profile refinement of the powder patterns was carried out using the Rietveld method with the FullProf software. The quantitative and qualitative composition of the phases and the morphology of the sample surface before and after electrochemical hydrogenation were studied by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy on the TescanVega3 LMU electron microscope with the Oxford Instruments Aztec ONE EDX system.

Electrochemical hydrogenation of the alloy serving as a negative electrode was conducted in a two-electrode prototype of the chemical power source "Swagelok-cell". Freshly synthesised nickel(II) hydroxide mixed with graphite powder (9:1 by weight) was used as a cathode material. A 6 M potassium hydroxide solution was used as the electrolyte. The cathode and anode spaces of the battery were separated by a separator made of pressed cellulose. The charging and discharging processes of the assembled battery prototype were carried out at a current density of 1.0 mA/cm² over 30 charge-discharge cycles in a two-channel galvanostat MTech G410-2. Electrochemical hydrogenation of the investigated alloy confirmed its ability to intercalate hydrogen (up to 0.213 H/f.u.) demonstrating high efficiency ($\eta = 96\%$) and discharging time ($t_{\text{disch}} \approx 3.8$ h), which was also proved by the increase in the volume of the unit cell of the main phase due to hydride formation ($\Delta V/V = 0.057$), obtained from a full-profile refinement of X-ray data. After the electrochemical processes, an increase in the porosity of the grain surface and partial amorphisation of the anode material were observed while its crystal structure and composition remained stable throughout the entire period of electrochemical hydrogenation. The nominal voltage of the studied battery was in the range of 1.20–1.25 V, which is a typical value for nickel-metal hydride batteries.

Keywords: intermetallic compound, electrochemical hydrogenation, electrode material, nickel-metal hydride battery.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.24
Прийнята до друку 21.01.25