

HYDROGEN-SORPTION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF INTERMETALLIC COMPOUND La_2Ni_7

Levin E.E.^{*}, Donskoy P.A., Morozkin A.V., Verbetsky V.N., Safonova T.Ya., Petrii O.A.

Chemistry Faculty, Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119992 Russia

At present, in line with the increasing demand for portable batteries, active studies are carried out in a search for new compounds for optimisation of electrode materials.

In this work attempts are made to investigate absorption properties of La_2Ni_7 intermetallic compound (IMC) with the Ce_2Ni_7 -type structure (s.gr. $P6_3/mmc$, $a=4.98\text{\AA}$, $c=24.62\text{\AA}$, $Z=4$). The choice of this compound is determined by the lack of data in this aspect, most studies on this structure-type being aimed to magnetic properties investigations. Although different properties of this structural type (1) were studied very actively, the crystallographic data for La_2Ni_7 are considered to be unsatisfactory. Moreover, the data for hydrogen sorption cannot be considered as complete (2,3). Electrochemical investigations were not carried out earlier.

The compound was obtained by arc melting of initial components in vacuum and followed by annealing at 900°C for 240h. Structure refinement was carried out using single crystal X-ray data. For hydrogen sorption investigations Sieverts-type apparatus was used for obtaining desorption isotherms at 50 and 80°C . Electrochemical properties were measured using a three-electrode quartz cell with Hg/HgO as the

reference electrode, Pt wire as the counter electrode, and La_2Ni_7 as the working electrode. The electrolyte was 6M KOH . For measurements, a P-5827M potentiostat was used. The data were collected using X-Y recorder.

By analysing systematical absences, four space groups were selected for refinement: $P6_3/mmc$, $P6_3/mcm$, $P-31c$ and $P31c$. The refinement results confirmed the $P6_3/mmc$ space group. The final value of R-factor was $wR=4\%$.

According to desorption isotherms, the hydride formula was determined as $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_9$. This contradicts the results of previous studies which showed incomplete hydrogen desorption from intermetallics of this structure type (2,3).

The electrochemical capacity was approximately 150 mAh/g . During electrochemical experiments two features was observed: 1) the appearance of the second plateau on electrochemical desorption curves and 2) a high rate capability. The appearance of second plateau in electrochemical conditions was observed so far only for palladium, which indicated the α -hydride phase presence. In our case, this effect may indicate the IMC decomposition with new phase formation during electrochemical hydrogen sorption. However,

* E-mail: levin@elch.chem.msu.ru

according to (4) only amorphisation was detected for more severe conditions. Consequently, there is no way to unambiguously explain the appearance of the second plateau. Another interesting but intricate effect is the high rate capability. For example, the capacity decay at a discharge current of 2 A/g is only 12%. Elucidation of the reasons for this effect requires more intensive studies.

We are grateful to Mironov A.V. for his help in carrying out single crystal experiments and for censorious remarks during discussion.

References

1. D.T. Cromer, A.C. Larson. The crystal structure of Ce_2Ni_7 . *Acta Cryst.* 12(1959), 855
2. R.H. Van Essen, K.H.J. Buschow. Hydrogen sorption characteristics of Ce-3d and Y-3d intermetallic compounds. *J Less-Common Met*, 70(1980), 189
3. A.J. Maeland, A.F. Andersen, K. Videm. Hydrides of lanthanum-nickel compounds. *J Less-Common Met*, 45(1976), 347
4. U-In Chung, Jai-Young Lee. A study on hydrogen-induced amorphisation in the La-Ni system. *J Non-Crystalline Solids*, 110(1989), 203.

ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ La_2Ni_7

Левин Э.Е.^{*}, Донской П.А., Морозкин А.В., Вербецкий В.Н., Сафонова Т.Я., Петрий О.А.

Химический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы, Москва, 119992 Россия

В настоящее время в связи с возрастающей потребностью в портативных вторичных источниках тока, проводятся интенсивные исследования, направленные на поиск новых соединений для оптимизации электродных материалов.

В данной работе было предпринято изучение сорбционных свойств соединения La_2Ni_7 , принадлежащего к структурному типу Ce_2Ni_7 (пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc$, $a=4.98\text{\AA}$, $c=24.62\text{\AA}$, $Z=4$). Выбор соединения был обусловлен его недостаточной изученностью в этом аспекте, поскольку на соединениях этого класса и на их гидридах в основном проводились измерения магнитных свойств. Несмотря на то, что такие исследования проводились достаточно активно, рентгеновские данные для этого структурного типа [1] были признаны нами неудовлетворительными. Кроме того, результаты прямого гидрирования носят весьма отрывочный характер [2,3]. Электрохимические исследования ранее не проводились.

Соединение было получено методом дуговой плавки с последующим отжигом в течение 240 часов. Уточнение структуры соединения проводилось методом рентгеноструктурного анализа на монокристалле. Для исследования водородсорбционных свойств при прямом гидрировании снимались изотермы десорбции водорода при 50 и 80°C в установке типа Сивертса. Исследование электрохимических свойств проводилось в кварцевой трехэлектродной ячейке с Hg/HgO электродом сравнения, платиновой проволокой как вспомогательным электродом и La_2Ni_7 в качестве рабочего электрода. В качестве электролита использовался 6М раствор КОН.

Для проведения измерений использовался потенциостат П-5827М. Зарядно-разрядные кривые были записаны с помощью двухкоординатного самописца.

По анализу систематических погасаний было выбрано четыре пространственных группы: $R\bar{6}_3/mmc$, $R\bar{6}_3/mcm$, $R\bar{3}1c$ и $R\bar{3}1c$. По результатам уточнения была подтверждена пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$. Уточнение кристаллической структуры было доведено до $wR=4\%$.

По полученным изотермам десорбции была установлена формула гидрида - $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_9$, что находится в противоречии с предыдущими результатами, согласно которым водород из сплавов данного структурного типа полностью не извлекается [2,3].

Электрохимическая емкость составила примерно 150 мАч/г. При проведении электрохимического эксперимента были установлены две особенности данного соединения: 1) наличие второй задержки на электрохимической кривой десорбции и 2) аномальная устойчивость к разряду высокими удельными плотностями тока. Наличие второй задержки в электрохимических условиях до сих пор наблюдалось только на палладии и оно свидетельствовало о наличии α -гидридной фазы. В нашем случае эффект может быть связан с разложением соединения и появлением некоторой новой фазы в процессе электрохимического гидрирования, однако согласно работе [4] была зафиксирована только аморфизация соединения в условиях более жестких, чем электрохимические. Таким образом, однозначно объяснить возникновение второй задержки на данный момент не представляется возможным. Весьма интересна, хотя и трудно объяснима в настоящее время

^{*} E-mail: levin@elch.chem.msu.ru

возможность разряда гидроксида высокими плотностями тока. Так, например, при разряде током 2 А/г потери электрохимической емкости составляют всего 12%. Выяснение причины этого явления требует дополнительных исследований.

Авторы благодарят Миронова А.В. за помощь в проведении эксперимента на монокристалле и критические замечания при обсуждении результатов.

Литература

1. D.T. Cromer, A.C. Larson. The crystal structure of Ce_2Ni_7 . Acta Cryst. (1959). 12, 855
2. R.H. Van Essen, K.H.J. Buschow. Hydrogen sorption characteristics of Ce-3d and Y-3d intermetallic compounds. J Less-Common Met, 70(1980), 189-198
3. A.J. Maeland, A.F. Andersen, K. Videm. Hydrides of lanthanum-nickel compounds. J Less-Common Met, 45(1976), 347
4. U-In Chung, Jai-Young Lee. A study on hydrogen-induced amorphisation in the La-Ni system. J Non-Crystalline Solids, 110(1989), 203