

УДК 546.302+ 548.312.6+544.653.1+ 621.355.8

НЕПЕРЕРВНИЙ РЯД ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Tb₂Ni_{17-x}Co_x, 0 ≤ x ≤ 17. СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВІВ

В. Кордан^{1*}, В. Нитка¹, І. Тарасюк¹, О. Зелінська¹, Р. Серкіз², В. Павлюк¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: kordan50@gmail.com

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської і рентгенофлуоресцентної спектроскопії досліджено неперервний ряд твердих розчинів між двома бінарними інтерметалідами Tb₂Ni₁₇ та Tb₂Co₁₇ при 600 °С; електрохімічні властивості електродів на основі фаз з області гомогенності твердого розчину досліджено шляхом проведення електрохімічного гідрування у двоелектродних комірках. Залежність зміни параметрів елементарної комірки від вмісту кобальту є близькою до лінійної залежності – у результаті заміщення нікелю на кобальт параметри елементарної комірки фаз збільшуються. Збільшення вмісту кобальту покращує ємність електродів, однак підвищує активність електрода до дії електроліту, що проявляється у зменшенні кристалічності та зміні кількісного складу. Кількість мобільного водню за однакових умов становить: 1,53 Н/ф.о. для Tb₂Ni₁₇; 1,83 Н/ф.о. для Tb₂Ni_{12,2}Co_{4,8}; 2,08 Н/ф.о. для Tb₂Ni_{6,5}Co_{10,5}. Ємність електродів не перевищує 60 мА·год/г. Після 50 циклів заряд-розряду простежували збільшення пористості поверхні зерен та значну аморфізацію матеріалу анода.

Ключові слова: інтерметалічна сполука, неперервний ряд твердих розчинів, електрохімічне гідрування, нікель-металогідридні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.080>

1. Вступ

Пошук нових функціональних матеріалів для накопичення та перетворення енергії сьогодні є актуальним, тому зацікавлення викликають воденсорбційні властивості інтерметалічних сполук. Під час включення водню (електрохімічне чи газове) електроди на основі інтерметалідів зазнають структурних змін через деформації. Оборотно 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. Дослідження в цій галузі є пріоритетними та досить комплексними, оскільки до матеріалів поставлено чимало вимог, серед яких значні показники ємності, стабільність у часі та під дією різних чинників, дешевизна, екологічність та значний термін експлуатації. Сьогодні досліджено велику кількість

сполук та композитів, що мають здатність до сорбції водню, однак лише невелика частина має здатність до оборотного гідрування, що дає змогу використовувати матеріали багаторазово. Ще меншу кількість фаз можна використовувати як електродний матеріал у металогідридних акумуляторах [1]. Це пов'язано з хімічною взаємодією компонентів матеріалу з електролітом та відносно низькими тисками в хімічному джерелі електричної енергії (ХДЕЕ). Тому як електродні матеріали використовують корозійностійкі сплави та композити зі здатністю до електрохімічного гідрування, механізм якого є відмінний від газового. Основними лімітуючими процесами є активація поверхні зерен електродного матеріалу та об'єму. Якісний склад зразка впливає на електрохімічну поведінку та стабільність фази в агресивному розчині електроліту (6 М розчин КОН), тоді як структурні характеристики визначають можливість включення водню у порожнечі структури (октаедричні чи тетраедричні). Варто зазначити, що найбільш цікавими є порожнечі, які частково чи повністю утворені атомами рідкісноземельних металів (РЗМ), оскільки з геометричної точки зору вони мають більший об'єм для включення атома малого розміру, а з хімічної – електронні хмари d - чи f -елементів сприяють утворенню гідридів як твердих розчинів включення, а не як іонно-ковалентних сполук.

Раніше ми дослідили електрохімічне гідрування сплавів на основі Tb_2Ni_{17} , легованих s -елементами (Li, Mg), p -елементами (Al, Si, Ge, Sn, Sb, Bi) і Co [2–6], та з'ясували, що електрохімічне гідрування відбувається найефективніше для фаз легованих літєм, магнієм, їхньою сумішшю, стибієм [7], бісмутом. Корозійна стійкість електрода в 6М розчині КОН за збільшення вмісту літію та магнію зростає (потенціал корозії для фази $Tb_2Ni_{16}Li_{0,4}Mg_{0,6}$ є більшим, ніж для $Tb_2Ni_{16}Li_{0,6}Mg_{0,8}$). Загалом для усіх твердих розчинів слідів взаємодії зразка з електролітом не виявлено. Структура фаз як матриці після включення водню не змінюється, утворюються тверді розчини включення водню $R_2M_{17}H_x$. У праці [3] згадано електрохімічне гідрування сплавів системи $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ за умови експерименту пропускання невеликої кількості електрики, що є еквівалентною питомій ємності 33 мА·год/г. Варто зазначити, що невелике легування кобальтом покращувало ємність та збільшувало потенціал плато під час розрядження (параметр ХДЕЕ є кращим). За одночасного легування бінарної сполуки $TbCo_5$ літєм та станумом простежуємо кращі розрядні характеристики, ніж за легування літєм та германієм, що також залежить від активності корозійних процесів на поверхні електрода на основі $TbCo_{4,8}Li_{0,1}Sn_{0,1}$ [8]. Під час легування металічного магнію літєм та алюмінієм [9–11] простежується покращення корозійної стійкості та гідрогенсорбційних властивостей.

Варто наголосити, що потрібна система Tb–Ni–Co не є вивченою у повному концентраційному інтервалі. Оскільки ці метали проявляють магнітні властивості, то часто дослідження проводять на предмет дослідження намагніченості чи пошуку магнітного впорядкування. Зокрема, статтю [12] присвячено визначенню області гомогенності між фазами Tb_3Ni_2 (СТ Dy_3Ni_2) та Tb_3Ni_2Co (СТ Er_3Ni_2) та вимірюванню магнітних властивостей; неперервний ряд твердих розчинів у цьому випадку не утворюється. Бінарна сполука Tb_2Ni_{17} кристалізується лише у гексагональній структурі типу Th_2Ni_{17} за перитектичною реакцією при 1 284 °С з $TbNi_5$ та Ni [13]. Сполука зі стехіометрією 2:17 з кобальтом характеризується поліморфізмом: α - Tb_2Co_{17} кристалізується в ромбоєдричному типі Th_2Zn_{17} (ПГ $R\bar{3}m$) [14].

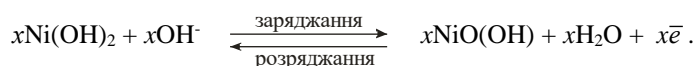
Мета дослідження – визначити протяжність твердого розчину заміщення нікелю на кобальт у бінарній сполуці Tb_2Ni_{17} , провести електрохімічне гідрування

фаз за однакових умов для порівняння впливу зміни складу на електрохімічні характеристики електрода у прототипі нікель-металогідридного акумулятора, проаналізувати фазовий та кількісний склад матеріалу анода до та після гідрування. Мотивація вибору саме фаз зі структурним типом $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ – пошук нових гідрогенсорбційних та електродних матеріалів для металогідридних акумуляторів із невеликим умістом рідкісноземельних металів.

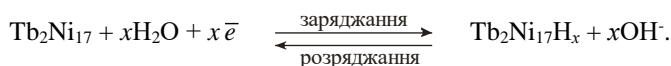
2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження протяжності твердих розчинів синтезували сплави складу $\text{Tb}_{10,5}\text{Ni}_{89,5}$, $\text{Tb}_{10,5}\text{Ni}_{79,5}\text{Co}_{10}$, $\text{Tb}_{10,5}\text{Ni}_{64,5}\text{Co}_{25}$, $\text{Tb}_{10,5}\text{Ni}_{54,5}\text{Co}_{35}$, $\text{Tb}_{10,5}\text{Ni}_{34,5}\text{Co}_{55}$, $\text{Tb}_{10,5}\text{Ni}_{19,5}\text{Co}_{70}$, $\text{Tb}_{10,5}\text{Ni}_{9,5}\text{Co}_{80}$ та $\text{Tb}_{10,5}\text{Co}_{89,5}$ в електродуговій печі в атмосфері чистого аргону. Чистота металів для синтезу становила 99,9 мас. % основного компонента. Гомогенізаційний відпал проводили у вакуумованих кварцових ампулах протягом місяця при 600 °С, гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Рентгенівські масиви даних одержали на автоматичному дифрактометрі ДРОН-2.0М ($20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок сканування – 0,025°). Фазовий аналіз проводили з використанням програми PowderCell [15]. Уточнення параметрів елементарних комірок виконували методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [16].

Електрохімічне гідрування проводили у двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії “Swagelok-cell”. Як катодний матеріал використали нікель гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$, який синтезували методом осадження з розчину нікель(II) сульфату NiSO_4 розчином калій гідроксиду (KOH), ретельно промиваючи дистильованою водою утворений осад. Аморфний свіжоосаджений осад $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ просушили протягом п’яти днів за кімнатної температури. Суміш α - та $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [1] перетерли з порошком графіту (9:1 за масою) до утворення гомогенної суміші. Як електроліт використали 6 М розчин калій гідроксиду (таку ж концентрацію застосовують у промислових зразках), яким змочували катодний і анодний простір. У прототипі ХДЕЕ поміщений катодний матеріал має вигляд спресованого циліндра з площею поперечного перерізу 1 cm^2 та висотою 2–3 мм. Досліджувані сплави подрібнили, перетерли в порошок, змочили електролітом та спресували в таблетку (анод за процесів розряду). Маса досліджуваного електрода становила 0,2–0,3 г. Як сепаратор використали пресовану целюлозу, оскільки вона проявляє стабільність до агресивного середовища розчину електроліту. Процес заряджання та розряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густини струму 1,0 mA/cm^2 протягом 50 циклів заряджання–розряджання. Усі електрохімічні дослідження проводили на двоканальному гальваностаті MTech G410-2 [17]. Після завершення електрохімічних вимірювань заряджені електродні матеріали (3 Н/ф.о., близько 70–75 % від максимального вмісту водню за газового методу синтезу гідридів) виймали з моделі ХДЕЕ, змішували з індиферентним маслом та оперативно отримували рентгенівський масив даних. Також до та після електрохімічного гідрування зразки досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФС) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). За пропускання електричного струму під час заряду акумулятора на електроді на основі $\text{Ni}(\text{OH})_2$ відбувається окисно-відновне перетворення $\text{Ni}^{+2} \Rightarrow \text{Ni}^{+3}$ з утворенням оксигідроксиду $\text{NiO}(\text{OH})$, який за процесів розряду виконує роль катода [1].



У процесі заряджання матеріали досліджених електродів абсорбують водень з утворенням гідридів включення, наприклад, у випадку електрода на основі Tb_2Ni_{17} утворюється гідрид $Tb_2Ni_{17}H_x$:



3. Результати дослідження та їх обговорення

Фазовий склад синтезованих сплавів та об'єм елементарної комірки твердого розчину $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ ($x = 0; 1,9; 4,8; 6,7; 10,5; 13,3; 15,2; 17$) наведено у таблиці. Об'єм зростає зі збільшенням вмісту кобальту, оскільки атомний радіус нікелю є дещо менший, ніж у кобальту ($r_{Ni} = 1,24 \text{ \AA}$, $r_{Co} = 1,25 \text{ \AA}$). Значення електронегативності для $3d$ -елементів також підтверджують утворення неперервного ряду твердих розчинів ($\chi_{Ni} = 1,91$; $\chi_{Co} = 1,88$). У деяких зразках наявні сліди нікелю (СТ Mg, ПГ $P6_3/mmc$), а у сплаві складу Tb_2Co_{17} , відпаленому за температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$, наявні дифракційні піки α - Tb_2Co_{17} (СТ Th_2Zn_{17} , ПГ $R\bar{3}m$, $a = 8,328(1) \text{ \AA}$, $c = 12,176(2) \text{ \AA}$, $V = 731,3(2) \text{ \AA}^3$) невеликої інтенсивності. Варто зазначити, що у працях [18, 19] також за умов експерименту утворюється гексагональна модифікація типу Th_2Ni_{17} , тоді як для твердого розчину $Tb_2Co_{17-x}Mn_x$ ($0 < x < 7$) реалізується ромбоєдрична модифікація [20]. Дифрактограми сплавів з різним вмістом кобальту наведено на рис. 1, а. Характер зміни об'єму елементарної комірки від складу фази дещо відрізняється від лінійної залежності (рис. 1, б), простежується позитивне відхилення від правила Vegarda.

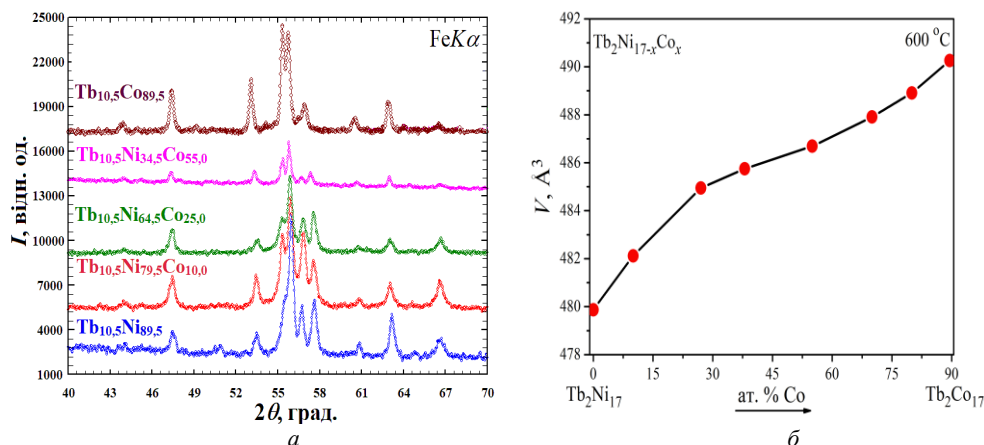


Рис. 1. Дифрактограми сплавів твердого розчину $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ (а) та залежність об'єму елементарної комірки від вмісту кобальту у твердому розчині $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ (б)

Fig. 1. XRD powder patterns of the solid solution $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ alloys (a) and dependence of the unit cell volume versus the content of cobalt in the solid solution $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ (b)

На рис. 2, а та 2, б наведено рентгенофлуоресцентні спектри для зразків $Tb_{10,5}Ni_{79,5}Co_{10}$ та $Tb_{10,5}Co_{89,5}$, результати аналізу добре узгоджуються зі складом вихідної шихти. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії також підтверджують утворення однофазних зразків очікуваних складів (див. таблицю).

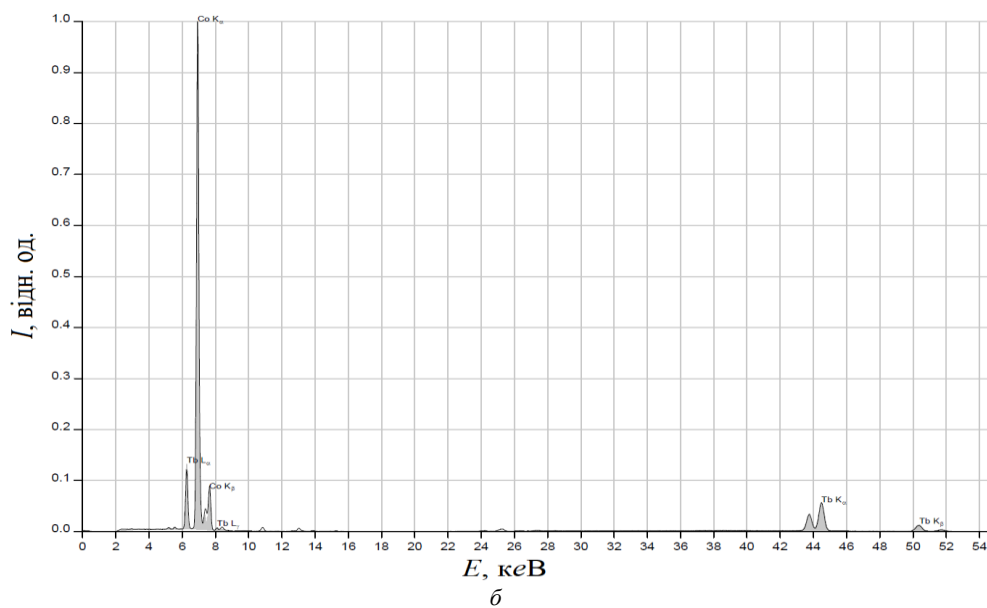
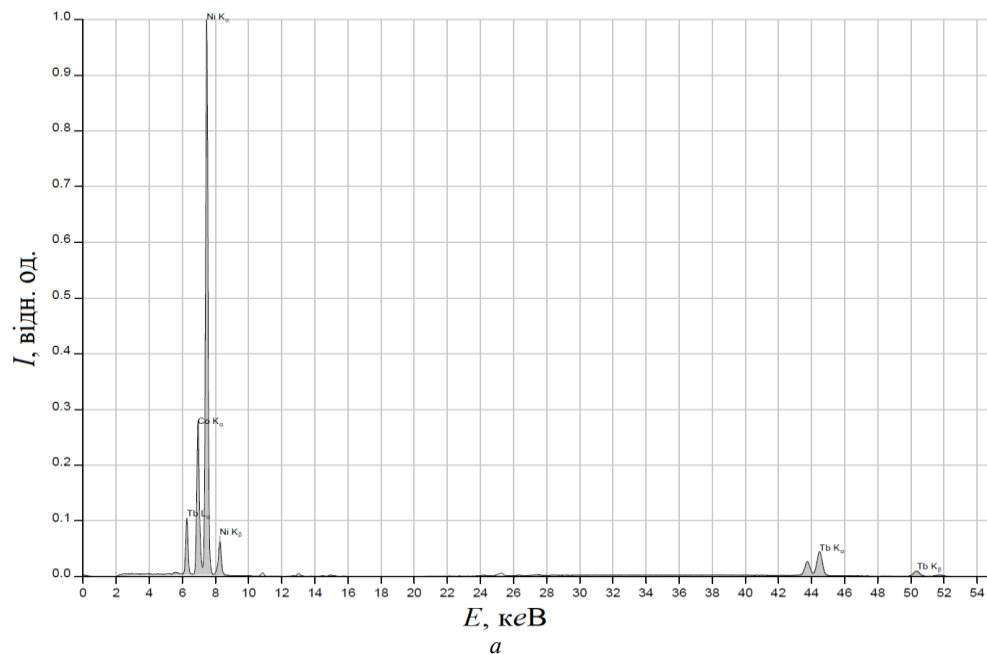


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентні спектри для зразків складу $Tb_{10.5}Ni_{79.5}Co_{10}$ (а) та $Tb_{10.5}Co_{89.5}$ (б)
Fig. 2. X-ray fluorescent spectra of the samples $Tb_{10.5}Ni_{79.5}Co_{10}$ (a) and $Tb_{10.5}Co_{89.5}$ (b)

Склад сплавів та об'єм елементарної комірки твердого розчину Tb₂Ni₁₇₋₃Co_x
Composition of the alloys and unit cell volume of the solid solution Tb₂Ni₁₇₋₃Co_x

Номинальний склад сплаву	Склад фази згідно з спектральними методами аналізу	Об'єм елементарної комірки, Å ³
Tb _{10,5} Ni _{89,5}	Tb _{11,4} Ni _{88,6} * [2, 3]	479,87 [4]
Tb _{10,5} Ni _{79,5} Co ₁₀	Tb _{10,3} Ni _{79,0} Co _{10,7} #	482,12(7)
Tb _{10,5} Ni _{64,5} Co ₂₅	Tb _{10,9} Ni _{65,3} Co _{25,8} * [3]	485,25 [3]
Tb _{10,5} Ni _{54,5} Co ₃₅	–	485,99(7)
Tb _{10,5} Ni _{34,5} Co ₅₅	Tb _{10,7} Ni _{33,6} Co _{55,7} *; Tb _{10,4} Ni _{34,3} Co _{55,3} #	486,69 [5]
Tb _{10,5} Ni _{19,5} Co ₇₀	–	487,91(7)
Tb _{10,5} Ni _{9,5} Co ₈₀	–	488,91(9)
Tb _{10,5} Co _{89,5}	Tb _{10,3} Co _{89,7} #	490,26(7)

* – метод ЕДРС; # – метод РФС.

Порівнюючи склади зразка Tb_{10,5}Ni_{34,5}Co₅₅ до та після електрохімічного гідрування, ми виявили невелике відхилення. До гідрування інтегральний склад зразка (порошкоподібний, Tb_{10,4}Ni_{34,3}Co_{55,3}) добре узгоджується зі складом шихти, тоді як після гідрування в середовищі електроліту (6 М розчин КОН) наявний (рис. 3, б) пік калію, який адсорбувався на поверхні зерен електрода. Склад після електрохімічних вимірювань змістився у бік меншого вмісту тербію та кобальту і більшого вмісту нікелю – Tb_{9,1}Ni_{36,5}Co_{54,4} (склад нормалізований без урахування вмісту калію). Відповідні рентгенофлуоресцентні спектри зображено на рис. 3, а та 3, б. Зміна складу зразка на поверхні електрода є причиною проходження побічних процесів. Якісною картиною часткової аморфізації та протравлення поверхні електрода слугують дифрактограми цього зразка до та після електрохімічного процесу (рис. 4, а) та СЕМ-зображення (рис. 5, а). На дифрактограмах чітко бачимо розширення профілів дифракційних піків унаслідок утворення гідриду включення та зменшення розміру кристалітів. На мікрофотографіях з електродного мікроскопа бачимо зменшення розміру зерен та утворення пор і нерівностей на поверхні. Зміну кольору основної фази зі світло-сірої на темно-сіру пояснюють утворенням адсорбованої інтерфази (оксигенвмісної плівки на поверхні). Часто такі оксидні утворення є досить тонкими та аморфними, тому не дають помітних сигналів на дифрактограмі чи інших спектрах. Порівнюючи дифрактограми зразків із 55 і 25 ат. % Со (рис. 4, а, б), можемо зробити висновок про дещо менші зміни для останнього. Інертність Tb_{10,5}Ni_{64,5}Co₂₅ до дії електроліту виявляється у меншому ступені протравлення зразка та збереженні кристалічності електрода, про що свідчить нерозширений профіль піків. Для прототипів ХДЕЕ з електродами на основі бінарної та тернарних Со-вмісних фаз на рис. 6 зображено отримані в однакових умовах розрядні криві за десятого циклу. Кількість електрики, яка була пропущена під час заряду, пропорційна вмісту водню (без урахування побічних процесів пасивації електрода та виділення молекулярного водню), що становить 3 Н/ф.о. Розряд ХДЕЕ характеризується меншими значеннями кількості електрики, що пов'язано зі структурними та поверхневими особливостями електрода. Структурний фактор визначає можливість інтеркаляції/деінтеркаляції водню з вакантних пустот фази. Варто додати, що включення великих кількостей водню потребує вищих зарядів електрики чи більших тисків. Поверхневі явища значніше залежать від якісного складу електрода та стану поверхні зерен. Поверхня, яка є активною до дії електроліту, швидше зазнає корозії, причому металічний зразок перетворюється на велику кількість оксидів чи гідроксидів і в результаті повністю руйнується. Раніше у публікації [3] ми показали, що електрод на основі Tb₂Ni₁₂Co₅ є

стабільним у розчині електроліту ($E_{\text{кор}} = -0,420$ В). Ураховуючи, що у прототипі ХДЕЕ з електродом на основі $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ візуально простежували виділення водню і значення кулонівської ефективності близьке до 50 % [2, 3], можемо припустити проходження небажаних поверхневих процесів, отже, потенціал корозії буде зміщений у сторону вищих потенціалів, а електрод буде швидше руйнуватися через поверхневі процеси. У випадку з кобальтом простежуємо покращення розрядних характеристик зі збільшенням його вмісту. Зокрема, згідно з результатами спектрального аналізу, після п'ятдесяти циклів заряд-розряду змінюється кількісний склад зразка, що суттєво пришвидшує руйнування кристалічності фази, яка і без того руйнується внаслідок гідрування/дегідрування.

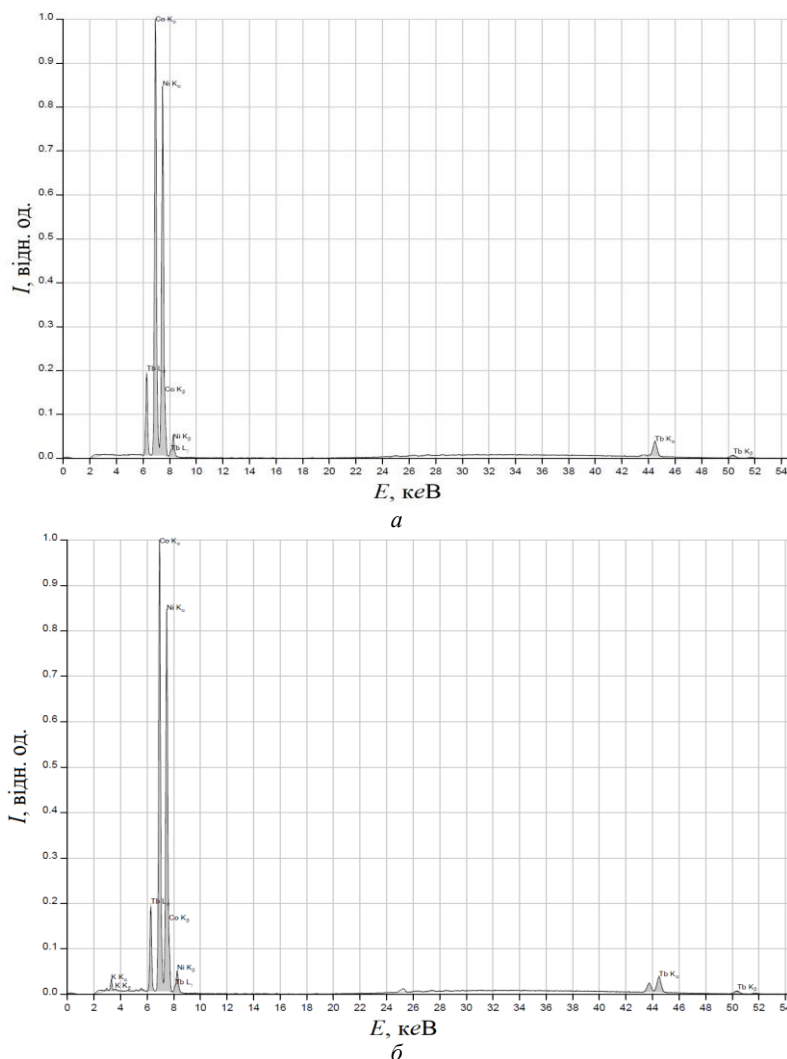


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентні спектри для зразка складу $\text{Tb}_{10.5}\text{Ni}_{34.5}\text{Co}_{55}$ до (а) та після (б) електрохімічного гідрування
 Fig. 3. X-ray fluorescent spectra of the sample with the composition $\text{Tb}_{10.5}\text{Ni}_{34.5}\text{Co}_{55}$ before (a) and after (b) electrochemical hydrogenation

Двокомпонентний сплав $Tb_{10,5}Ni_{89,5}$ як електрод характеризується невисокою сорбційною ємністю за умов електрохімічного гідрування (низький тиск молекулярного водню, невеликі густини струму). Після пропускання кількості електрики в еквіваленті 3 Н/ф.о. за розряду простежуємо кількість десорбованого водню, що дорівнює 1,53 Н/ф.о. За вмісту кобальту 25 ат. % вміст водню за розряду збільшується (1,83 Н/ф.о.), однак номінальна напруга розряду є на 0,3–0,4 В нижчою, ніж для $Tb_{10,5}Ni_{89,5}$. Прототип ХДЕЕ з електродом на основі $Tb_{10,5}Ni_{34,5}Co_{55}$ проявляє в аналогічних умовах вищу розрядну характеристику (2,08 Н/ф.о.), номінальна напруга розряду є лише на 0,1–0,2 В нижчою, ніж для двокомпонентного електрода. Аналізуючи розрядні характеристики за більшої кількості циклів, простежуємо активніше руйнування через поверхневі явища електродів на основі $Tb_{10,5}Ni_{89,5}$ та $Tb_{10,5}Ni_{34,5}Co_{55}$, що відображається у значному зменшенні ємності.

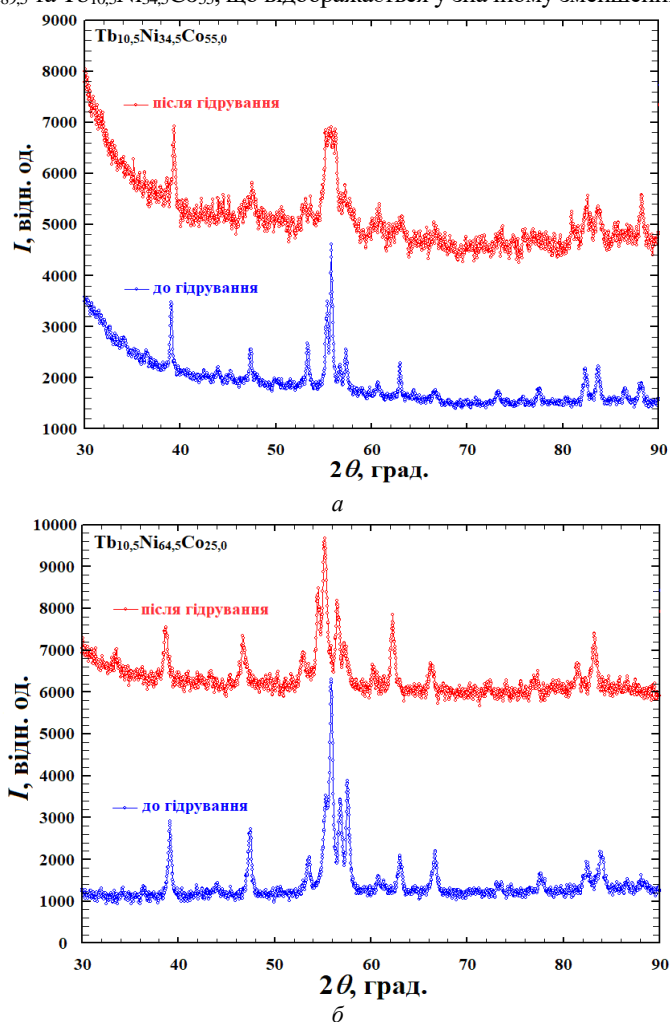


Рис. 4. Дифрактограми зразків $Tb_{10,5}Ni_{34,5}Co_{55}$ (а) і $Tb_{10,5}Ni_{64,5}Co_{25}$ (б) до електрохімічного гідрування (нижній профіль) та після (верхній)

Fig. 4. XRD powder patterns of the $Tb_{10,5}Ni_{34,5}Co_{55}$ (a) and $Tb_{10,5}Ni_{64,5}Co_{25}$ (b) samples before electrochemical hydrogenation (bottom profile) and after (top profile)

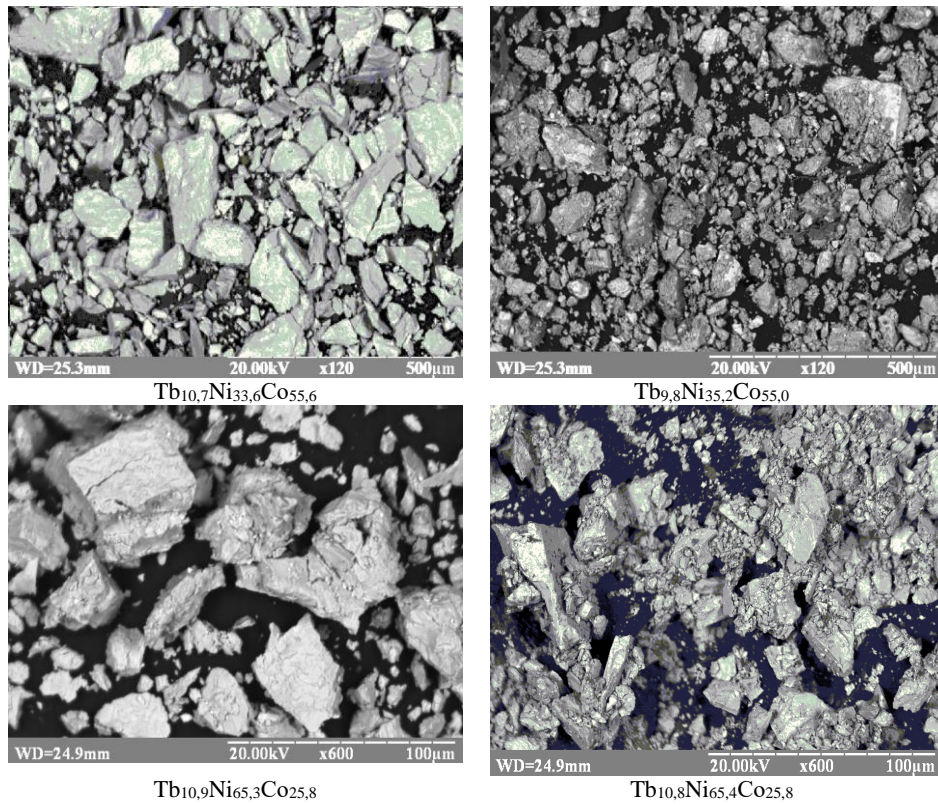


Рис. 5. SEM-зображення та кількісний склад фаз до та після електрохімічного гідрування електродів на основі сплавів $Tb_{10,5}Ni_{34,5}Co_{55}$ та $Tb_{10,5}Ni_{64,5}Co_{25}$

Fig. 5. SEM-images and quantitative composition of the phases before and after electrochemical hydrogenation of the electrodes based on the $Tb_{10,5}Ni_{34,5}Co_{55}$ and $Tb_{10,5}Ni_{64,5}Co_{25}$ alloys

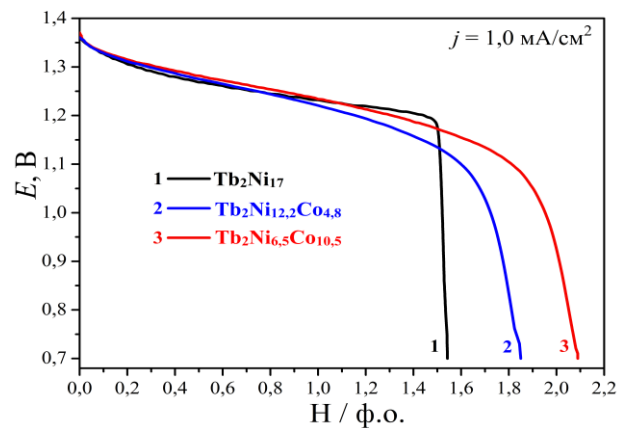


Рис. 6. Розрядні криві (10-й цикл) для прототипу ХДБЕ з електродами на основі досліджених фаз

Fig. 6. Discharge curves (10-th cycle) for the battery prototype with electrodes on the basis of studied phases

Інтерметалічні сполуки зі стехіометрією 2:17 переважно кристалізуються у двох близькоспоріднених структурних типах: $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (ПГ $R\bar{3}m$) та $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (ПГ $P6_3/mmc$), які є похідними від CaCu_5 (ПГ $P6/mmm$). СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ характеризується двома позиціями для атомів великого розміру: $2b$ (0, 0, 1/4), $2c$ (1/3, 2/3, 1/4) та чотирма положеннями для атомів меншого розміру: $4f$ (1/3, 2/3, z), $6g$ (1/2, 0, 0), $12i$ (1/3, 0, 1/4) та $12k$ (x , $2x$, 0). Щодо пустот, розміри яких є придатними для включення Гідрогену, то ця структура має їх два типи – октаедричні $6h$ (x , $2x$, 1/4) та тетраедричні $12i$ (x , 0, 0). Кристалічну структуру гідриду включення зі структурою $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ зображено на рис. 7. Відомо, що за вмісту гідрогену до 3 Н/ф.о. заповнюються октаедричні пустоти, а за більшого вмісту – ще й тетраедричні [21].

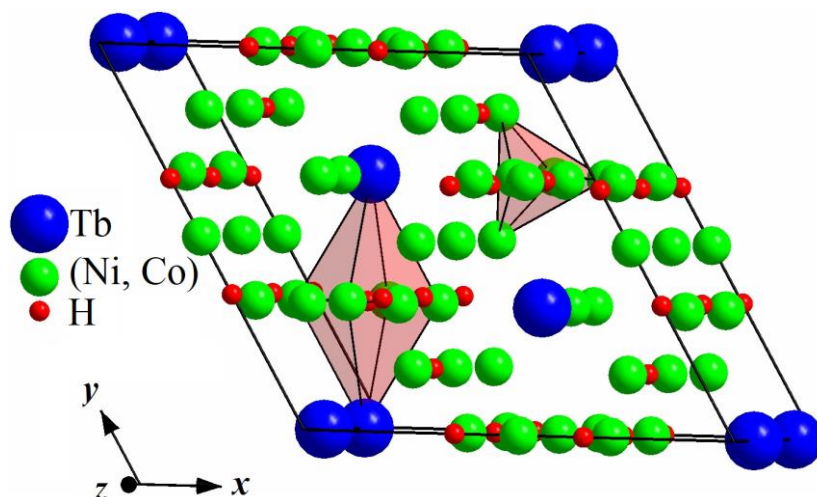


Рис. 7. Елементарна комірка гідриду включення $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{Co}_x\text{H}_y$ та координаційні многогранники для втілених атомів гідрогену (октаедр $[\text{HTb}_2(\text{Ni},\text{Co})_4]$ і тетраедр $[\text{H}(\text{Ni},\text{Co})_4]$, якщо $y > 3$ [21])

Fig. 7. The unit cell of the hydride of insertion $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{Co}_x\text{H}_y$ and coordination polyhedra for intercalated atoms of hydrogen (octahedron $[\text{HTb}_2(\text{Ni},\text{Co})_4]$ and tetrahedron $[\text{H}(\text{Ni},\text{Co})_4]$, when $y > 3$ [21])

4. Висновки

Між бінарними сполуками $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ та $\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів ($\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{Co}_x$, $0 \leq x \leq 17$) за 600°C , що можна пояснити дуже близькими значеннями атомних радіусів та електронегативностей для нікелю та кобальту. Додатковим фактором є кристалізація простих речовин (металів) в однакових структурних типах: низькотемпературна модифікація – СТ Mg, високотемпературна – СТ Cu. Залежність зміни параметрів елементарної комірки від вмісту кобальту є близькою до лінійної – під час заміщення нікелю на кобальт вони збільшуються. Досліджені електроди є відносно стабільними у розчині електроліту, однак простежується неоднозначна зміна їхніх гідрогенсорбційних властивостей від складу. Збільшення вмісту Co покращує ємність електродів, проте підвищує активність електрода до дії електроліту, що проявляється у зменшенні кристалічності, поверхневій пасивації та зміні кількісного складу зразків. Кількість мобільного гідрогену за однакових умов становить: 1,53 Н/ф.о. для $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$; 1,83 Н/ф.о.

для $Tb_2Ni_{12,2}Co_{4,8}$; 2,08 Н/ф.о. для $Tb_2Ni_{6,5}Co_{10,5}$. Питома ємність таких електродів не перевищує 60 мА·год/г. На зниження електрохімічних характеристик ХДЕЕ впливає часткова аморфізація зерен активної маси електродних матеріалів зі збільшенням кількості циклів, що призводить до зменшення у структурі вакантних положень для включення водню. Однак методами електрохімічного та газового гідрування можна модифікувати поверхню та об'єм зразка унаслідок збільшення питомої площі та провести аморфізацію зерен сплаву. Прикладна цінність такої аморфізації – це отримання однорідних магнітних наноматеріалів (якщо сплав містить магнітні компоненти).

Роботу виконано в рамках теми ХН-64Нр (номер державної реєстрації 0117U007192).

1. *Besenhard J. O.* Handbook of battery materials. Wiley-VCH, Weinheim, 1999, 1023 p.
2. *Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V., Nytko V., Serkiz R.* Electrochemical hydrogenation of $Tb_2Ni_{17-x}M_x$ ($M = Mg, Sn$) phases // Chem. Met. Alloys. 2016. Vol. 9(3/4). P. 153–157.
3. *Kordan V., Nytko V., Kowalczyk G., Balinska A., Zelinska O., Serkiz R., Pavlyuk V.* Influence of doping elements on the electrochemical hydrogenation efficiency of Tb_2Ni_{17} -based phases // Chem. Met. Alloys. 2017. Vol. 10(1/2). P. 61–68.
4. *Kordan V., Nytko V., Zelinska O., Tarasiuk I., Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Serkiz R.* Structural and electrochemical properties of solid solutions based on Tb_2Ni_{17} // Coll. Abstr. XV Ukr. Scient. Conf. “Lviv Chemical Reading–2017”, May, 28–31, Lviv, 2017. P. N51. (in Ukrainian).
5. *Kordan V., Nytko V., Tarasiuk I., Zelinska O., Kowalczyk G., Serkiz R., Pavlyuk V.* Synthesis and properties of the electrodes on the basis of solid solutions $R_xTb_{2-x}Ni_{17}$ and $Tb_2Ni_{17-x}M_x$ ($R = Zr, La; M = Co, Zn$) // Coll. Abstr. XVI Ukr. Scient. Conf. “Lviv Chemical Reading–2019”. June 2–5, 2019. Lviv, 2019. P. U7 (in Ukrainian).
6. *Kordan V. M., Nytko V. V., Zelinska O. Ya., Pavlyuk V. V., Serkiz R. Ya.* Electrochemical synthesis of the hydrides $Tb_2Ni_{17-x}Li_xH_y$ and $Tb_2Ni_{17-x-y}Li_xMg_yH_z$ // Book of Abstr. “X Ukr. Scient. Conf. Stud. Young Scient. Int. Part.”. March 27–29, 2017. Vinnytsia, 2017. P. 90.
7. *Kordan V., Zelinska O., Tarasiuk I., Serkiz R., Pavlyuk V.* Electrochemical hydrogenation of $Tb_2Ni_{15,2}Li_{0,6}Mg_{0,6}Sb_{0,6}$ // Coll. Abstr. XXI Int. Sem. Phys. Chem. Solids. June 10–13, 2018. Czestochowa; Poland, 2018. P. 73.
8. *Tarasiuk I., Stetskiv I., Kordan V., Pavlyuk V.* Electrochemical synthesis of hydrides $TbCo_{4,8}M_{0,1}Li_{0,1}H_x$ ($M = Ge, Sn$) // Visn. Lviv Univer., Ser. Chem. 2017. Vol. 58(1). P. 117–123 (in Ukrainian).
9. *Pavlyuk V., Ciesielski W., Kulawik D., Kowalczyk G., Balińska A., Prochwicz W., Foltentarska A., Pavlyuk N., Kordan V.* Hydrogenation, structural and electrochemical properties of $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ // Coll. Abstr. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. September 25–29, 2016. Lviv, 2016. P. 121.
10. *Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., Szyrej M., Rozdzynska-Kielbik B., Kordan V.* Electrochemical hydrogenation of $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ solid solution phase // Ionics. 2018. Vol. 25(6). P. 2701–2709.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2743-8>

11. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., Kowalczyk G., Balińska A., Szyrej M., Rozdzynska-Kielbik B., Folemtarska A., Kordan V. Hydrogenation and structural properties of $Mg_{100-2x}Li_xAl_x$ ($x = 12$) limited solid solution // Mater. Chem. Phys. 2019. Vol. 223. P. 503–511.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.007>
12. Ritter C., Provino A., Fauth Fr., Dhar S. K., Pecharsky V. K., Manfrinetti P. From Tb_3Ni_2 to Tb_3CoNi : The interplay between chemistry, structure, and magnetism // Phys. Rev. Mater. 2019. Vol. 3(2). P. 024406–024419.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.024406>
13. Yao Q., Wang Y., Zhou H. Phase diagram of the Tb–Ni binary system // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 395. P. 98–100.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.043>
14. Buschow K. H. J. The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R_2Ni_{17} , R_2Co_{17} and R_2Fe_{17} // J. Less-Common Met. 1966. Vol. 11(3). P. 204–208.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(66)90006-3)
15. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
16. King G., Schwarzenbach D., Hall S. R. et al. Latcon. Xtal3.7 System: University of Western Australia, 2000.
17. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
18. Shtender V. V., Denys R. V., Zavaliy I. Yu., Zelinska O. Ya., Paul-Boncour V., Pavlyuk V. V. Phase equilibria in the Tb–Mg–Co system at 500 °C, crystal structure and hydrogenation properties of selected compounds // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 232. P. 228–235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.09.031>
19. Morozkin A. V., Garshev A. V., Knotko A. V., Yapaskurt V. O., Yao J. The Tb–Co–Ga system at 870 K as a representative of rare-earth cobalt gallides: Crystal structure and magnetic properties // J. Solid State Chem. 2019. Vol. 277. P. 303–315.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.026>
20. Sun Zh., Zhang H., Zhang Sh., Wang J., Shen B. Structure and magnetic properties of $Tb_2Co_{17-x}Mn_x$ compounds // J. Appl. Chem. 2000. Vol. 87(12). P. 8666–8670.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.373594>
21. Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J. L., Fruchart D., Stergiou A. Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of the $R_2Fe_{17}H_x(D_x)$ ternary compounds ($R = Ce, Nd$ and Ho) // J. Less-Common Met. 1990. Vol. 162(2). P. 273–284.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90343-I](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90343-I)

**CONTINUOUS SERIES OF SOLID SOLUTIONS $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$, $0 \leq x \leq 17$.
STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ALLOYS****V. Kordan^{1*}, V. Nytko¹, I. Tarasiuk¹, O. Zelinska¹, R. Serkiz², V. Pavlyuk¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: kordan50@gmail.com;*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Drahomanova Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine*

Synthesis, study of the phase, structural and electrochemical characteristics of the alloys from homogeneity range of the continuous series of solid solutions $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ ($0 \leq x \leq 17$) was carried out in the prototype of NiMH battery for the purpose of search of new materials for modern electrical energy sources.

The samples for investigation were synthesized by arc melting of pure components under an argon atmosphere with further annealing at 600 °C for one month in evacuated silica ampules. X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, X-ray fluorescent and energy dispersive X-ray spectroscopy were used to examine the alloys before and after electrochemical studies. The process of electrochemical hydrogenation of the samples was carried out in two-electrode “Swagelok-cell” prototype of NiMH battery. Studied alloys were used as anode materials (during discharging of the batteries). A mixture of $Ni(OH)_2$ and graphite served as cathode material (during discharging of the batteries). The anode and cathode materials were soaked by 6 M solution of KOH as electrolyte and separated by pressed cellulose to avoid contacts between them. During charging we obtained the hydride of inclusion on the basis of $Tb_2Ni_{17-x}Co_x$ phases. The process of hydrogenation is characterized by one stage, namely the inclusion of H-atoms into vacant tetrahedral and octahedral voids. At the small hydrogen concentration its atoms occupy the octahedral voids (6h) formed by two Tb atoms and four (Ni, Co) atoms.

As electrode materials, the studied phases are relatively stable in the electrolyte solution. Increasing of the cobalt content improves the electrode capacity, but decreases the corrosion stability of the electrodes to the action of the electrolyte that is confirmed by the decreasing of crystallinity, passivation of the surfaces and changing of quantitative compositions of the samples. The amount of mobile hydrogen under the same conditions (during discharge) is the following: 1.53 H/f.u. for Tb_2Ni_{17} , 1.83 H/f.u. for $Tb_2Ni_{12.2}Co_{4.8}$ and 2.08 H/f.u. for $Tb_2Ni_{6.5}Co_{10.5}$. The specific capacity does not exceed 60 mA·h/g. The electrochemical processes in all cases led to changing of the surface morphology, reducing of the grains size. Significant amorphization was observed for electrodes with higher content of Co.

Keywords: intermetallic compound, continuous series of solid solutions, electrochemical hydrogenation, nickel metal hydride batteries.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2019
Прийнята до друку 19.02.2020