ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2023 Випуск 64. С. 136–146
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2023. Issue 64. P. 136–146

УДК: 548.1.02+548.31+621.355.8

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Tb_2Ni_7, ЛЕГОВАНИХ ЛІТІЄМ ТА МАГНІЄМ

В. Нитка*, В. Кордан, І. Тарасюк, В. Павлюк

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

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено фазовий склад та визначено розчинність магнію у бінарному інтерметаліді α-Tb_2Ni_7 (до 8 ат. %). Композитні електроди містили три електрохімічно активні фази зі структурою типу Ce_2Ni_7 (просторова група $P6_3/mmc$), Gd_2Co_7 (просторова група $R\text{-}3m$) та $CaCu_5$ (просторова група $P6/mmm$). Досліджено сплави складу $Tb_{22}Ni_{78}$, $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ та $Tb_{22}Ni_{73}Li_{2,5}Mg_{2,5}$ як електродні матеріали у нікель-металогідридному акумуляторі, які характеризуються ємністю 159, 171 та 180 мА·год/г. З'ясовано, що під час електрохімічних процесів відбувається зменшення розмірів частинок електродного матеріалу. Процеси аморфізації проявляються у появі гало на дифрактограмах та зміні морфології поверхні зерен.

Ключові слова: твердий розчин, рентгенівська дифракція, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, електрохімічне гідрування.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6401.136

1. Вступ

Інтерметалічні сполуки становлять категорію матеріалів, які широко застосовують завдяки різноманітним фізико-хімічним властивостям. Сполуки на основі рідкісноземельних металів (РЗМ) та нікелю проявляють цікаві магнітні, каталітичні та електрохімічні властивості. Інтерметаліди систем R–Ni характеризуються високою перспективністю як водневі накопичувачі та електродні матеріали у металогідридних акумуляторах. Головною вимогою до електродних матеріалів чи накопичувачів водню є здатність до оборотного процесу інтеркаляції-деінтеркаляції Гідрогену зі збереженням цілісності кристалічної структури речовини та максимальною ємністю сорбції. Нікель-металогідридні акумулятори (Ni-MH) є одним із найбільш використовуваних типів хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ) завдяки високій ємності, густині енергії та здатності витримувати високі навантаження.

Типовими анодними матеріалами для Ni-MH є інтерметалічні сполуки стехіометрії AB_5 зі структурним типом (СТ) $CaCu_5$ (просторова група (ПГ) $P6/mmm$). Сполуки типу $CaCu_5$ володіють достатнім простором у позиціях 6i, 6m, 12n та 12o для розміщення у них атомів Гідрогену з утворенням гідридів включення [1, 2]. Спорідnені до "материнського" $CaCu_5$ структурні типи $PuNi_3$, Th_2Ni_{17}, Th_2Zn_{17}, Ce_2Ni_7 та Gd_2Co_7 містять однакові фрагменти із достатнім розміром пустот для включення атомів Гідрогену, що робить їх придатними для накопичення водню [3].

© Нитка В., Кордан В., Тарасюк І. та ін., 2023

Сполука Tb_2Ni_7 кристалізується у двох поліморфних модифікаціях: типу Ce_2Ni_7 (гексагональний) та Gd_2Co_7 (ромбоедричний), які співіснують у широкому температурному інтервалі. Перетворення відбувається за температури 931 °C [4]. Поруч зі сполукою Tb_2Ni_7 утворюються фази зі структурними типами $PuNi_3$ та $CaCu_5$, які є спорідненими між собою [5–8]. Вплив легуючих компонентів на гідрогенсорбційні та фізико-хімічні властивості споріднених сполук та твердих розчинів описано у працях [9–14]. У попередній нашій праці [4] з'ясовано, що обмежений твердий розчин α-$Tb_2Ni_{7-2x}Li_xMg_x$ ($0 \le x \le 0{,}5$) характеризується нелінійним зростанням параметрів комірки. Під час електрохімічного гідрування трифазного композита складу $Tb_2Ni_{6,1}Li_{0,3}Mg_{0,3}Sb_{0,3}$ ми експериментально визначили, що розрядна ємність матеріалу сягає 185 мА·год/г [15]. Багатокомпонентні тверді розчини на основі Tb_2Ni_7, а також їхні фізико-хімічні властивості є малодослідженими. Мета нашої праці – дослідити електрохімічні та гідрогенсорбційні властивості твердих розчинів, які утворюються під час допування магнієм і літієм.

2. Матеріали та методика експерименту

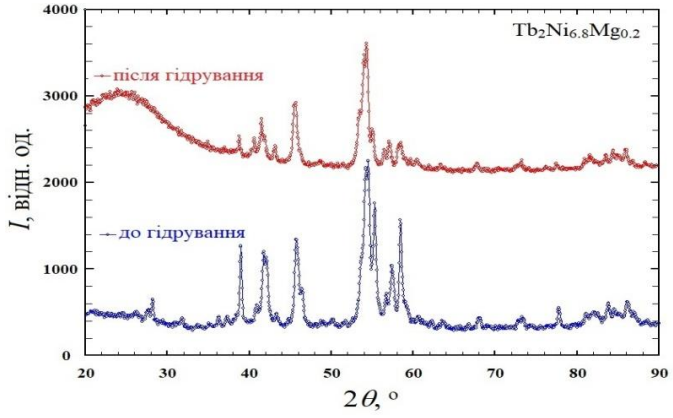
Зразки складу $Tb_{22}Ni_{78}$, а також леговані магнієм та сумішшю літію та магнію синтезували кількаразовим електродуговим сплавлянням пресованої шихти металів високої чистоти (> 99,99 мас. %) в атмосфері чистого аргону із використанням гетеру (губчастий титан). Шихту готували із надлишком 5 мас. % Li та Mg для компенсації можливих втрат у процесі синтезу. Визначення якісного і кількісного складу сплавів проводили за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU з системою Oxford Instruments Aztec ONE (Si-дрейфовий детектор X-MaxN20). Масиви рентгенівських даних одержали на дифрактометрі ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$-випромінювання). Рентгенофазовий аналіз зразків проводили із використанням програми PowderCell [16] з уточненням параметрів елементарної комірки у програмі LATCON [17].

Електрохімічне гідрування проводили у двоелектродних прототипах ХДЕЕ "Swagelok-cell". Як катодний матеріал використали нікель гідроксид ($Ni(OH)_2$) [18]. Аморфний свіжоосаджений осад сушили протягом тижня за кімнатної температури. Суміш α- та β-$Ni(OH)_2$ перетерли з порошком графіту (9:1 за масою) до утворення однорідної суміші. Як електроліт використали 6 М розчин калій гідроксиду (таку саму концентрацію застосовують у промислових зразках), яким змочували катодний і анодний простір. У прототипі ХДЕЕ катодний матеріал має вигляд спресованого циліндра з площею поперечного перерізу 1 $см^2$ та висотою 2 мм. Досліджувані сплави подрібнювали, перетирали в порошок, спресовували в таблетку і змочували електролітом. Процес заряджання та розряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густини струму 1,0 $мА/см^2$ протягом 50 циклів. Усі електрохімічні дослідження проводили на двоканальному гальваностаті MTech G410-2 [19].

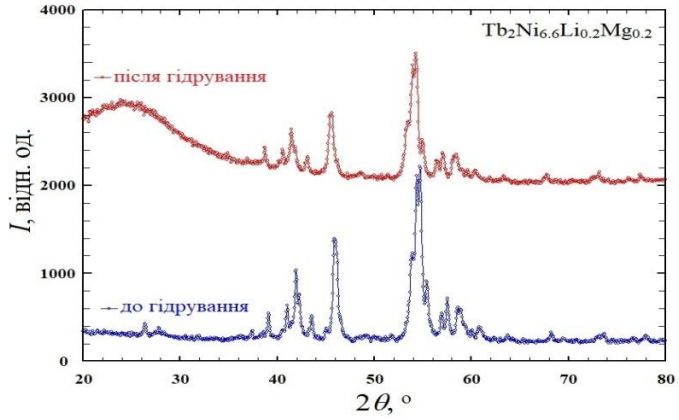
3. Результати досліджень та їх обговорення

Рентгенівський фазовий аналіз досліджуваних сплавів показав утворення двох модифікацій сполуки зі стехіометрією 2:7 (α-Tb_2Ni_7 і β-Tb_2Ni_7) та фази зі структурою $CaCu_5$. Після електрохімічного гідрування дифрактограми характеризуються наявністю аморфного гало та розширених профілів рентгенівських піків.

Дифрактограми композитних електродних матеріалів на основі $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ та $Tb_{22}Ni_{73}Li_{2,5}Mg_{2,5}$ до та після гідрування наведено на рис. 1. Контроль елементного складу сплавів після синтезу за допомогою методу ЕДРС показав, що загальний склад добре корелює із номінальним. Рентгенівський фазовий аналіз та СЕМ-метод аналізу поверхні зразків $Tb_{22}Ni_{78-x}Mg_x$ показав утворення очікуваних фаз зі структурою типу Ce_2Ni_7 (основна сіра фаза), Gd_2Co_7 (світло-сіра фаза) та $CaCu_5$ (темна фаза на СЕМ-зображенні). Розчинність магнію у α-фазі не перевищує 8 ат. %, аналогічна максимальна розчинність магнію у $TbNi_5$. Розчинність магнію у β-фазі не перевищує 5 ат. % (згідно з аналізом методом ЕДРС).



а

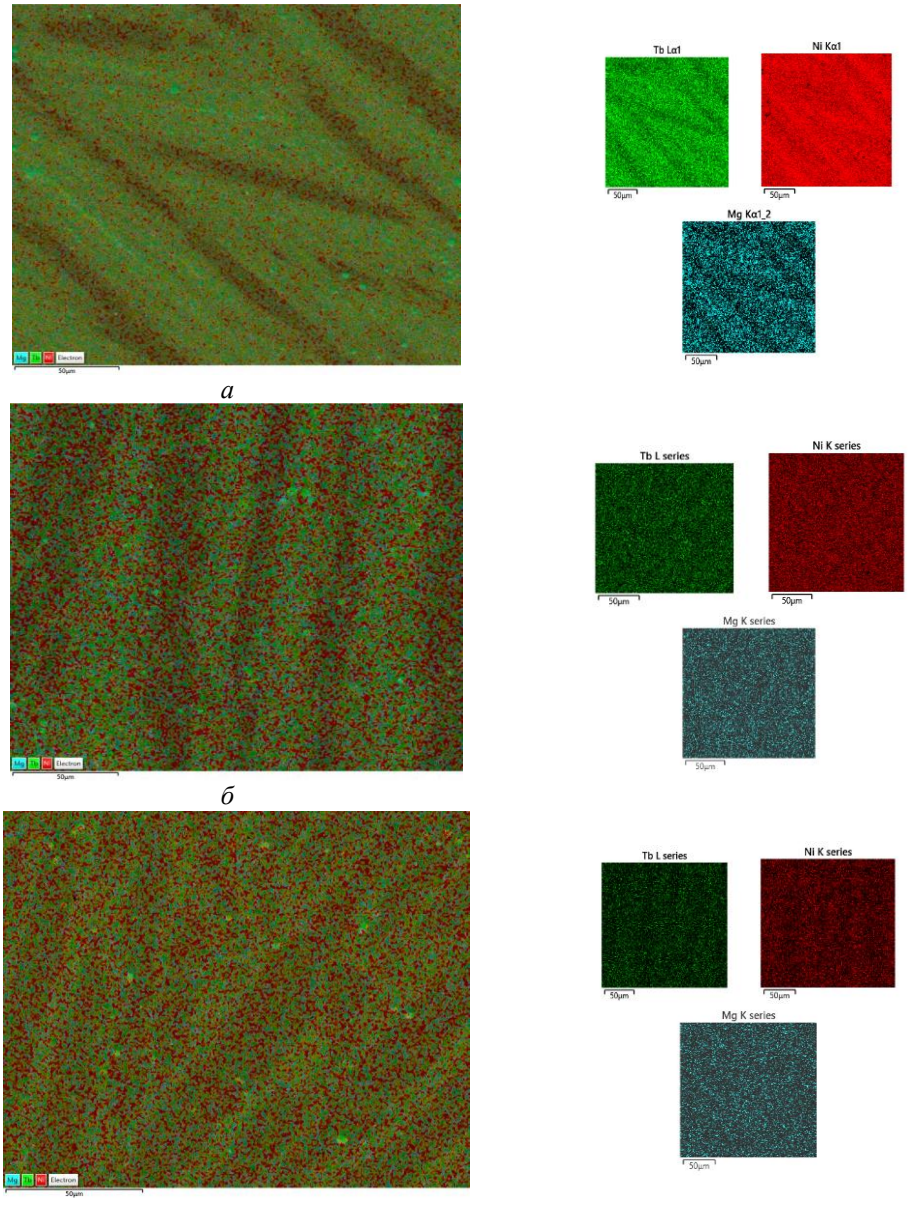


б

Рис. 1. Дифрактограми зразків на основі $Tb_2Ni_{6,8}Mg_{0,2}$ (*а*) та $Tb_2Ni_{6,6}Li_{0,2}Mg_{0,2}$ (*б*) до та після електрохімічного гідрування
Fig. 1. X-ray powder patterns of the samples based on $Tb_2Ni_{6.8}Mg_{0.2}$ (*a*) and $Tb_2Ni_{6.6}Li_{0.2}Mg_{0.2}$ (*b*)

Варто зазначити, що склад α-фази має на 0,8–1,5 ат. % менший вміст Tb, ніж β-фаза. У сплавах під час аналізу поверхні виявлено малий вміст сполуки $TbNi_3$, рентгенівські піки якої накладаються з піками сполук β-Tb_2Ni_7 та $TbNi_5$ через близьку кристалохімічну спорідненість між сполуками.

На рис. 2 наведено елементний розподіл для серії зразків $Tb_{22}Ni_{78-x}Mg_x$. Для електрохімічного гідрування обрано сплав із невеликим вмістом магнію, оскільки вміст фаз зі стехіометрією 2:7 є найбільшим.



а

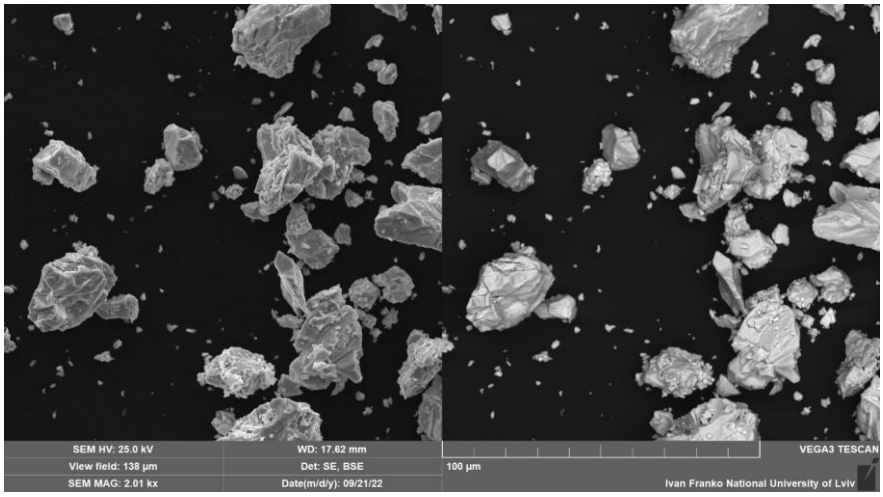
б

в

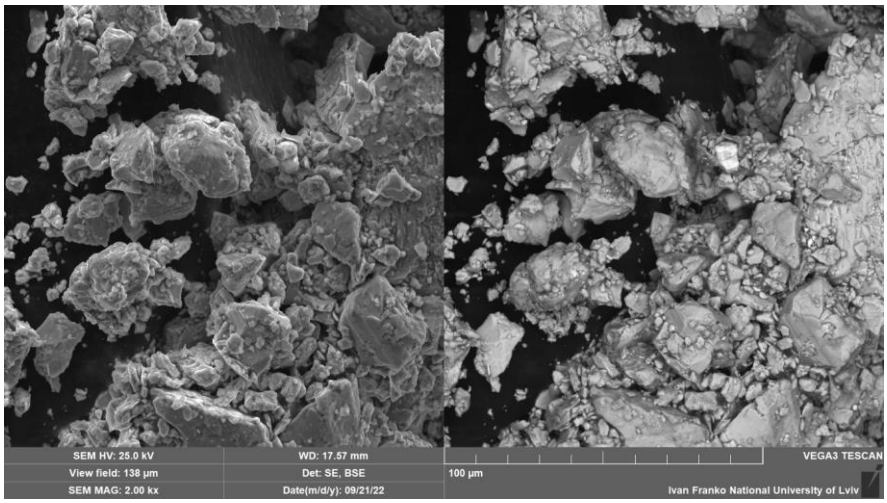
Рис. 2. Елементний розподіл по поверхні сплавів $Tb_2Ni_{7-x}Mg_x$, x = 0,2 (*а*); x = 0,4 (*б*); x = 1,0 (*в*)

Fig. 2. Elemental mapping on the $Tb_2Ni_{7-x}Mg_x$ alloys surface, x = 0.2 (*a*); x = 0.4 (*b*); x = 1.0 (*c*)

На рис. 3 та 5 наведено СЕМ-зображення подрібнених зразків на основі $Tb_{22}Ni_{78}$ та $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ перед електрохімічним гідруванням та після вимірювання електрохімічних властивостей. Спільним для всіх зразків є агрегація дрібних частинок та зменшення їхнього розміру. Гострі грані зерен вихідних зразків стають більш округлені завдяки протравленню поверхні. Рис. 4 та 6 демонструють загальний склад та розподіл елементів по поверхні зерен. Після електрохімічного гідрування загальний склад двокомпонентного зразка змінився на користь нікелю: $Tb_{21,7}Ni_{78,3} \rightarrow Tb_{20,1}Ni_{79,9}$.



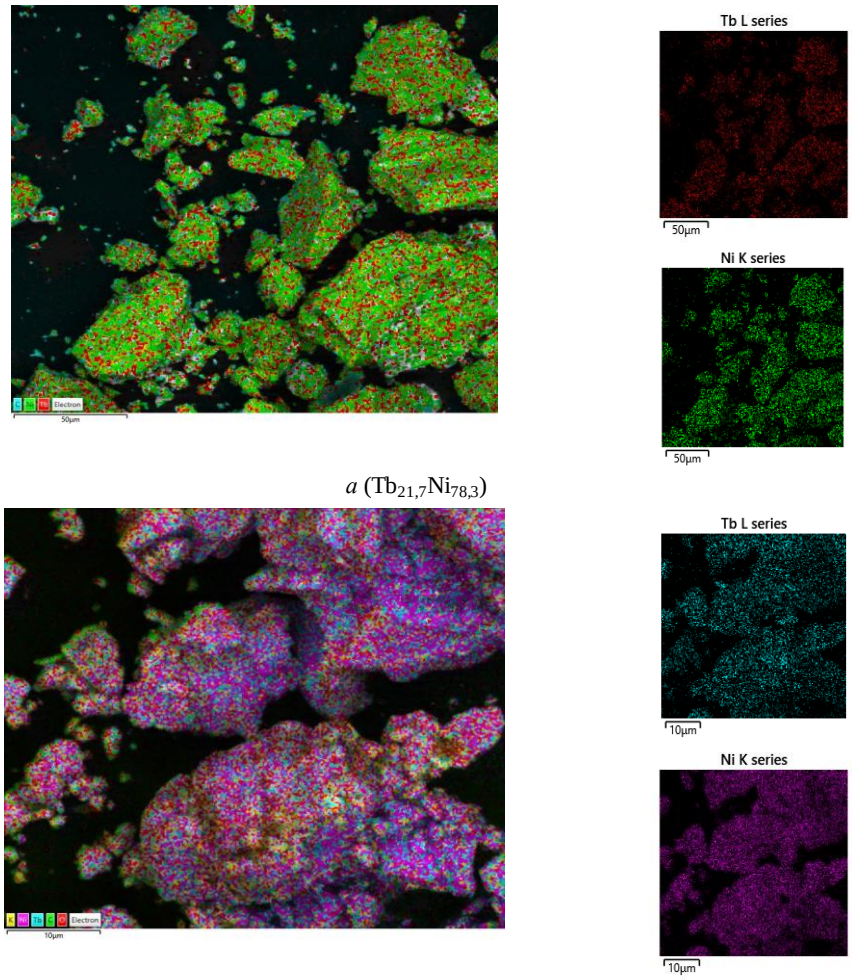
а



б

Рис. 3. СЕМ-зображення полікристалічного зразка $Tb_{22}Ni_{78}$ до (*а*) та після гідрування (*б*)
Fig. 3. SEM-images of the $Tb_{22}Ni_{78}$ sample before (*a*) and after hydrogenation (*b*)

Подібна тенденція характерна й для Mg-вмісного зразка. Під час електрохімічних процесів відбувається незначне "вилучення" тербію з електрода: $Tb_{22,6}Ni_{74,5}Mg_{2,9} \rightarrow Tb_{21,0}Ni_{75,1}Mg_{3,9}$. У зразках після гідрування простежували невеликий вміст K, C та O з електроліту. На рис. 7 наведено вибрані зарядні та розрядні криві прототипу ХДЕЕ з композитними електродами на основі сплавів $Tb_{22}Ni_{78}$, $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ та $Tb_{22}Ni_{75,5}Li_{2,5}Mg_{2,5}$. Зі збільшенням вмісту легуючих компонентів зростає номінальна напруга розряду та розрядна ємність. Остання сягає 159, 171 та 180 мА□год/г, відповідно. Хімічний тюнінг у напрямку високоентропійних сплавів демонструє покращення електрохімічних властивостей, подібно, як для твердих розчинів $SmNi_{5-x}M_x$, M = In та In + Sn [20].

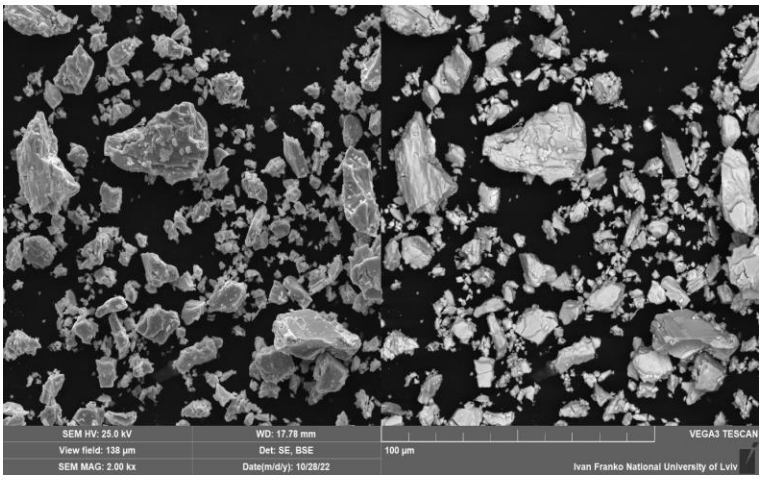


а ($Tb_{21,7}Ni_{78,3}$)

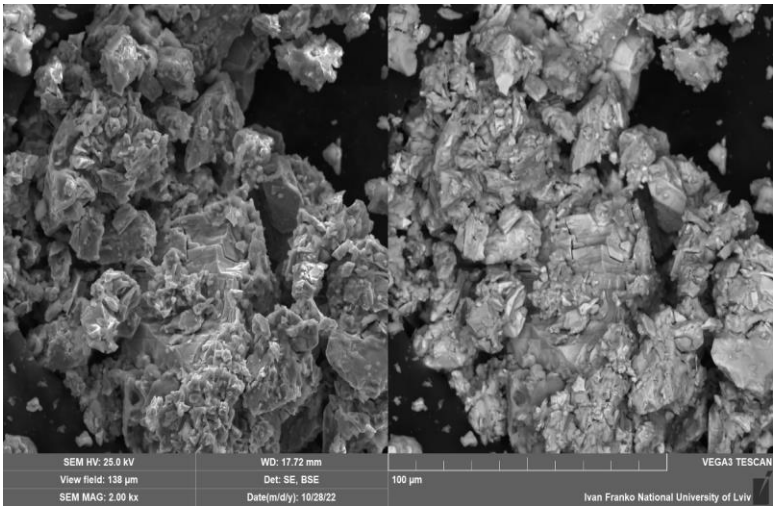
б ($Tb_{20,1}Ni_{79,9}$)

Рис. 4. Елементний розподіл по поверхні полікристалічного зразка $Tb_{22}Ni_{78}$ до (*а*) та після гідрування (*б*)
Fig. 4. Elemental mapping on the $Tb_{22}Ni_{78}$ polycrystalline sample surface before (*a*) and after hydrogenation (*b*)

Унаслідок електрохімічного гідрування відбувається ізотропне збільшення параметрів комірки. Зміна параметрів комірки для бінарної фази α-Tb_2Ni_7 у двокомпонентному сплаві становить a = 4,9498(3)→4,955(1) Å, c = 24,126(3)→24,18(1) Å, V = 511,93(7)→514,2(3) Å^3. Параметри комірки α-$Tb_2Ni_{7-x}Mg_x$ (x = 0,2) змінюються так: a = 4,9560(4)→4,9617(8) Å, c = 24,190(3)→24,221(6) Å, V = 514,56(9)→516,4(2) Å^3. Для чотирикомпонентного сплаву зміна параметрів: a = 4,9520(7)→4,9677(8) Å, c = 24,173(8)→24,275(6) Å, V = 513,3(2)→518,8(2) Å^3.

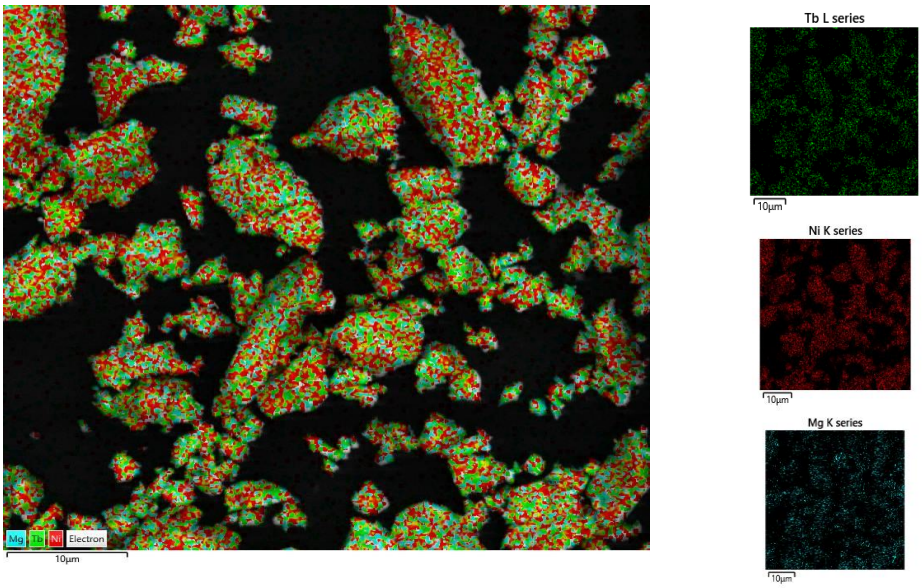


а

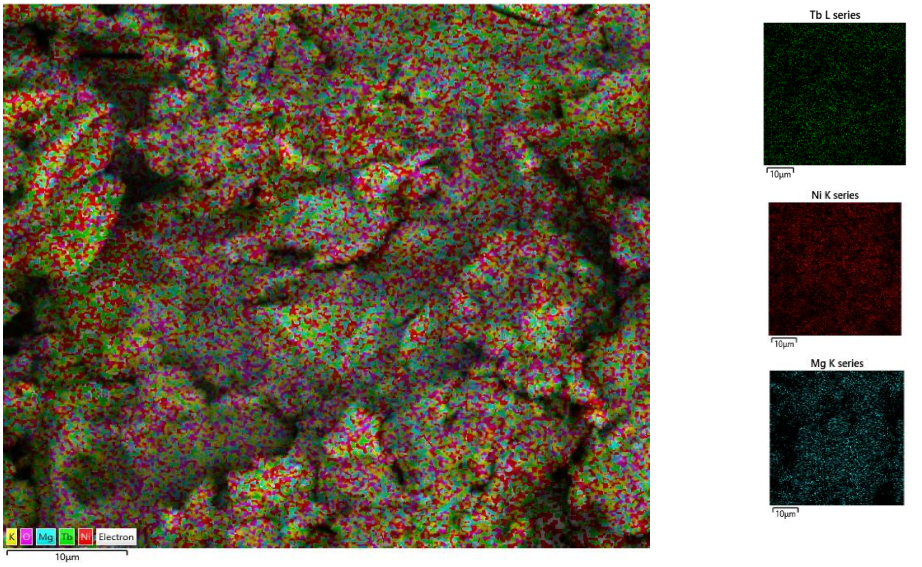


б

Рис. 5. СЕМ-зображення полікристалічного зразка $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ до (*а*) та після гідрування (*б*)
Fig. 5. SEM-images of the $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ polycrystalline sample before (*a*) and after hydrogenation (*b*)



а ($Tb_{22,6}Ni_{74,5}Mg_{2,9}$)



б ($Tb_{21,0}Ni_{75,1}Mg_{3,9}$)

Рис. 6. Елементний розподіл по поверхні полікристалічного зразка $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ до (*а*) та після гідрування (*б*)
Fig. 6. Elemental mapping on the $Tb_{22}Ni_{75.5}Mg_{2.5}$ polycrystalline sample surface before (*a*) and after hydrogenation (*b*)

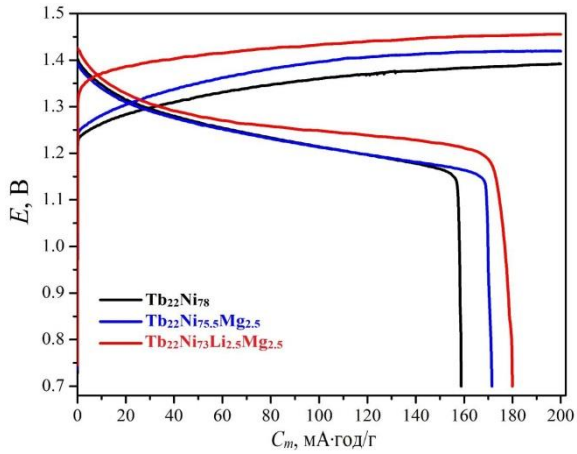


Рис. 7. Вибрані зарядні та розрядні криві для ХДЕЕ з електродами на основі досліджених сплавів
Fig. 7. Selected charge and discharge curves for battery prototypes with electrodes on the basis of studied alloys

4. Висновки

На основі бінарної сполуки α-Tb_2Ni_7 утворюється обмежений твердий розчин заміщення магнію до 8 ат. %. Заміщення нікелю на магній чи статистичну суміш (Li та Mg) спричиняє зростання параметрів комірки. Композитні електроди на основі сплавів $Tb_{22}Ni_{78}$, $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ та $Tb_{22}Ni_{73}Li_{2,5}Mg_{2,5}$ містять дві модифікації фази зі стехіометрією 2:7 (СТ Ce_2Ni_7, ПГ $P6_3/mmc$ та СТ Gd_2Co_7, ПГ R-3m) і фазу зі стехіометрією 1:5 (СТ $CaCu_5$, ПГ $P6/mmm$). Електродні матеріали на основі цих сплавів характеризуються ємністю 159, 171 та 180 мА□год/г. Під час електрохімічних процесів відбувається зменшення розмірів частинок електродного матеріалу. Процеси аморфізації проявляються у появі гало на дифрактограмах та зміні морфології поверхні зерен.

Роботу виконано в рамках проєкту (номер державної реєстрації 0121U107937).

1. *Huang T., Yu H.* An X-ray diffraction study on phase transition of lattice gas in $LaNi_5H_n$ // J. Less-Common Met. 1989. Vol. 153. P. 253–257.
2. *Akiba E., Nomura K., Ono S.* A new hydride phase of $LaNi_5H_3$ // J. Less-Common Met. 1987. Vol. 129. P. 159–164.
3. *Qingrong Y., Yanchun W., Huaiying Z.* Phase diagram of the Tb–Ni binary system // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 395. P. 98–100.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.11.043

4. *Nytka V., Kordan V., Tarasiuk I., Zelinska O., Pavlyuk V.* Polymorphism of the Tb_2Ni_7 binary compound. Solubility of lithium and magnesium in α-phase // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2022. Vol. 63. P. 74–81 (in Ukrainian). DOI: 10.30970/vch.6301.074
5. *Virkar A. V., Raman A.* Crystal structures of AB_3 and A_2B_7 rare earth-nickel phases // J. Less-Common Met. 1969. Vol. 18. P. 59–66. DOI: 10.1016/0022-5088(69)90120-9
6. *Lemaire R., Paccard D., Pauthenet R.* Propriétés magnétiques des alliages de formule T_2Ni_7, dans laquelle T désigne un métal de terre rare ou l'yttrium // C. R. Seances Acad. Sci. (Ser. B). 1967. P. 1280–1282.
7. *Buschow K. H. J., Van Der Goot A. S.* The crystal structure of rare-earth nickel compounds of the type R_2Ni_7 // J. Less-Common Met. 1970. Vol. 22. P. 419–428. DOI: 10.1016/0022-5088(70)90129-3
8. *Gao Z., Zhang H.* $(La_{1.66}Mg_{0.34})Ni_7$-based alloys: Structural and hydrogen storage properties // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. Vol. 11. P. 1282–1292.
9. *Solokha P., Pavlyuk V., Tedenac J.-C.* Constitutional properties of Tb–Ni–Zn and Tb–Fe–Mg ternary systems at 400 °C // XXXIII JEEP, Villeurbanne. France, 2007. P. 31.
10. *Romaka V. V., Rogl P., Romaka L., Melnychenko N.* Interaction of the components in Dy–Ni–Sn ternary system and crystal structure of new compounds // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 485. P. 275–279. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.077
11. *Stetskiv A., Rozdzynska-Kiełbik B., Kowalczyk G.* et al. The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of $LaT_{5-x}M_x$ (T = Co, Ni and M = Al, Ge, Li) phases // Solid State Sci. 2014. Vol. 38. P. 35–41. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.016
12. *Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V., Nytka 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. DOI: 10.30970/cma9.0346
13. *Kordan V., Nytka V., Kovalczyk G.* et al. 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. DOI: 10.30970/cma10.0355
14. *Kordan V. M., Nytka V. V., Tarasiuk I. I., Pavlyuk V. V.* Electrochemical hydrogenation of the $Tb_2Ni_{15}LiMg$ phase // Book of abstr. "XIV Ukr. Scient. Conf. Stud. Young Scient. Int. Part." Vinnytsia, 2021. P. 56.
15. *Nytka V., Kordan V., Voloshyn V., Tarasiuk I., Pavlyuk V.* Electrochemical hydrogenation of $Tb_2Ni_{6.1}Li_{0.3}Mg_{0.3}Sb_{0.3}$ alloy // VII Ukrainian scientific and practical conference of higher education graduates and young scientists "Physics and chemistry of the solid state: state, achievements and prospects". Lutsk, 2022. P. 32–33 (in Ukrainian).
16. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
17. *King G., Schwarzenbach D., Hall S. R,* et al. Latcon. Xtal 3.7. System: University of Western. Australia, 2000.
18. *Besenhard J. O.* Handbook of battery materials. Wiley–VCH. Weinheim, 1999. 1023 p.
19. http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm
20. *Kordan V., Tarasiuk I., Stetskiv I., Serkiz R., Pavlyuk V.* Electrochemical hydrogenation of solid solutions based on the intermetallic compound $SmNi_5$ // Chem. Met. Alloys. 2019. 12(3/4). 77–87. DOI: https://doi.org/10.30970/cma12.0396

ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF ALLOYS BASED ON Tb_2Ni_7 DOPED WITH LITHIUM AND MAGNESIUM

V. Nytka*, V. Kordan, I. Tarasiuk, V. Pavlyuk

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

The α-$Tb_2Ni_{7-x}Mg_x$ solid solution was investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy. Hydrogen sorption ability of composite alloys $Tb_{22}Ni_{78}$, $Tb_{22}Ni_{75.5}Mg_{2.5}$ and $Tb_{22}Ni_{73}Li_{2.5}Mg_{2.5}$ was investigated using electrochemical hydrogenation. The alloys were synthesized by arc melting of pure components (5 wt. % excess of Li and Mg) under purified argon atmosphere. Morphology of the studied alloys surface was investigated using scanning electron microscope TESCAN Vega3 LMU. Quantitative composition of the samples was studied using Oxford Instruments energy-dispersive X-ray analyzer.

The binary compound Tb_2Ni_7 is characterized by a polymorphism. There are room-temperature phase α-Tb_2Ni_7 (structure type Ce_2Ni_7, space group $P6_3/mmc$) and high-temperature phase β-Tb_2Ni_7 (structure type Gd_2Co_7, space group R-3m). Phase analysis showed the formation of three electrochemical phases with Ce_2Ni_7-, Gd_2Co_7- and $CaCu_5$-type structure. Substitutions of Ni atoms by Mg or the statistical mixture of Li and Mg causes an increase of the unit cell parameters. The studied $Tb_{22}Ni_{78}$, $Tb_{22}Ni_{75.5}Mg_{2.5}$ and $Tb_{22}Ni_{73}Li_{2.5}Mg_{2.5}$ alloys as electrode materials in nickel-metal hydride batteries are characterized by discharge capacities of 159, 171 and 180 mA·h/g, respectively. As a result of electrochemical hydrogenation, there is an isotropic increasing of the unit cell parameters. The unit cell parameters change for the α-Tb_2Ni_7 compound after hydrogenation is: a = 4.9498(3)→4.955(1) Å, c = 24.126(3)→24.18(1) Å, V = 511.93(7)→ 514.2(3) Å^3; the change for the α-$Tb_2Ni_{7-x}Mg_x$ (x = 0,2) solid solution is: a = 4.9560(4)→ 4.9617(8) Å, c = 24.190(3)→24.221(6) Å, V = 514.56(9)→516.4(2) Å^3. Four-component phase α-$Tb_2Ni_{7-2x}Li_xMg_x$ (x = 0.2) demonstrates the biggest increase of the unit cell parameters: a = 4.9520(7)→4.9677(8) Å, c = 24.173(8)→24.275(6) Å, V= 513.3(2)→518.8(2) Å^3.

Particle size of the electrode materials decreases during electrochemical processes. Appearance of amorphous halo on X-ray powder patterns and a change of surface morphology confirmed the electrode material amorphization processes.

Keywords: solid solution, X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, electrochemical hydrogenation.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022
Прийнята до друку 17.05.2023