

УДК: 548.1.02+548.31+621.355.

СИНТЕЗ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ СПЛАВІВ Tb₂Ni₇:Mg та Tb₂Ni₇:Li,Mg,Sb

В. Кордан*, В. Нитка, В. Волошин, О. Зелінська, І. Тарасюк, В. Павлюк

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

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської та рентгенфлуоресцентної спектроскопії досліджено розчинність магнію у бінарних інтерметалідах α -Tb₂Ni₇ (8 ат. %) та β -Tb₂Ni₇ (5 ат. %) та визначено фазовий склад сплавів Tb₂₂Ni_{78-x}Mg_x і Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li₅Mg₅Sb. Синтезовані зразки багатофазні та містять тверді розчини на основі α -Tb₂Ni₇ (структурний тип Ce₂Ni₇, просторова група *P6₃/mmc*), β -Tb₂Ni₇ (структурний тип Gd₂Co₇, просторова група *R-3m*) і TbNi₅ (структурний тип CaCu₅, просторова група *P6/mmm*). Електродні матеріали на основі цих сплавів, протестовані у прототипах нікель-металогібридного акумулятора, демонструють стабільність хімічного та фазового складу у лужному середовищі електроліту, хоча під час електрохімічних процесів спостерігається деяка аморфізація зерен матеріалів. Питома електрохімічна ємність сплавів Tb₂₂Ni_{70,5}Mg_{7,5} та Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li₅Mg₅Sb становить 177 та 185 мА · год/г, відповідно, що добре узгоджується з дослідженими раніше властивостями багатокомпонентних електродів подібного складу.

Ключові слова: твердий розчин, електродний матеріал, електрохімічне гідрування, металогібридний акумулятор.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.122>

1. Вступ

Розробка нових мультифункціональних матеріалів для накопичення та перетворення енергії сьогодні є дуже актуальною. Оскільки водень вважають універсальним “паливом майбутнього”, то особливе зацікавлення викликає синтез та пошук нових речовин із гідрогенсорбційними властивостями. Коли йдеться про накопичення електричної енергії, то одним із найефективніших способів є використання ефективних акумуляторів, які демонструють високі енергетичні показники, стабільність експлуатації в часі та під дією різних чинників (у тім числі низької температури), екологічність та значний термін використання. Інтерметалічні сполуки широко застосовують у водневій енергетиці, а сполуки на основі магнію, рідкісноземельних металів та нікелю проявляють цікаві магнітні, каталітичні, гідрогенсорбційні та електрохімічні властивості і є перспективними для використання у ролі накопичувачів водню та електродних матеріалів у металогібридних акумуляторах. Нікель-металогібридні акумулятори є одним із найбільш застосовуваних типів хімічних джерел електричної енергії (ХДЖЕ) завдяки високій ємності, густині енергії та здатності витримувати високі навантаження.

Інтерметалічна сполука Tb_2Ni_7 кристалізується у двох поліморфних модифікаціях: гексагональній типу Ce_2Ni_7 (просторова група (ПГ) $P6_3/mmc$) та ромбоєдричній Gd_2Co_7 (ПГ $R-3m$), які можуть співіснувати в широкому температурному інтервалі. У попередньому нашому дослідженні [1] ми визначили температуру поліморфного перетворення, яка дорівнює $931\text{ }^\circ\text{C}$. Поруч зі сполукою Tb_2Ni_7 утворюються фази зі структурними типами (СТ) $PuNi_3$ та $CaCu_5$, які є спорідненими між собою та містять однакові структурні фрагменти [2–7]. Оскільки кристалічна структура цих фаз є подібною, простежується накладання піків на дифракційній картині, що ускладнює інтерпретацію результатів. Вплив легуючих компонентів на гідрогенсорбційні та фізико-хімічні властивості споріднених сполук та твердих розчинів описано у працях [8–13]. Багатокомпонентні сплави на основі Tb_2Ni_7 , а також їхні гідрогенсорбційні та електрохімічні властивості є малодослідженими, тому нашою метою є синтезувати, провести фазовий аналіз та дослідити електрохімічні та гідрогенсорбційні властивості цих сплавів, легованих магнієм та сумішню магнію, літію і стибію.

2. Матеріали та методика експерименту

Трикомпонентні зразки серії $Tb_{22}Ni_{78-x}Mg_x$ ($x = 2,5, 5,0, 7,5$ і $10,0$) і легований оловом та сумішню літію і магнію п'ятикомпонентний зразок $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$ синтезували кількаретивним електродувим сплавлянням пресованої шихти металів високої чистоти ($> 99,9$ мас. %) в атмосфері чистого аргону з використанням гетеру на основі губчастого титану. Шихту готували із надлишком Li , Mg та Sb (5 мас. %) для компенсації можливих втрат під час плавлення. Шматочки нікелю пресували з утворенням тонкої фольги, якою накривали шихту перед синтезом. Отримані сплави були однорідними і стабільними на повітрі протягом довгого часу. 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 CCD детектор X-Max^N20) і рентгенфлуоресцентної спектроскопії (РФС) на спектрометрі *ElvaX Pro*. Масиви рентгенівських даних одержали на дифрактометрі ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання). Рентгенофазовий аналіз зразків проводили із використанням програми PowderCell [14] з уточненням параметрів елементарної комірки методом найменших квадратів програмою Latcon [15].

Електрохімічне гідрування проводили у двоелектродних прототипах ХДЕЕ “Swagelok-cell”. Як катодний матеріал використали нікель(II) гідроксид, перетертий з порошком графіту (9:1 за масою) до утворення однорідної суміші. Як електроліт використали 6 М розчин калій гідроксиду, яким змочували катодний і анодний матеріали. Досліджувані сплави подрібнювали, перетирали в порошок, спресовували в циліндричну таблетку і змочували електролітом. Пресована целюлоза виконувала роль сепаратора. Процес заряджання та розряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густини струму $1,0\text{ mA/cm}^2$ протягом 50-ти циклів. Усі електрохімічні дослідження проводили на двоканальному гальваностаті MTech G410-2 [16].

3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами проведеного рентгенівського фазового аналізу у досліджених сплавах (серія трикомпонентних і один п'ятикомпонентний) виявлено тверді розчини на основі двох модифікацій сполуки зі стехіометрією 2:7 (α - і β - Tb_2Ni_7) та зі структурою $CaCu_5$. У деяких зразках простежували слідові кількості фази зі стехіометрією 1:3 (СТ $PuNi_3$, ПГ $R-3m$), які виявили з використанням методів скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та ЕДРС. Оскільки всі ці сполуки є кристалохімічно спорідненими та містять однакові структурні фрагменти, дифракційні піки цих фаз розташовані в одних і тих самих інтервалах кутів 2θ . У праці [8] повідомляють про невелику розчинність Zn та Mg у фазах зі стехіометрією 2:7, 1:5 та 2:17. Ми вважаємо, що такі результати були отримані через малу кількість досліджених сплавів у відповідному концентраційному інтервалі. Проведення систематичного синтезу та аналізу зразків із почерговим невеликим збільшення вмісту магнію дає більш точну картину щодо фазових рівноваг та розчинності компонентів у сполуках.

Після електрохімічного гідрування дифрактограми характеризуються наявністю аморфного гало та розширених профілів рентгенівських піків, що можна побачити на прикладі дифрактограми сплаву $Tb_{22}Ni_{70.5}Mg_{7.5}$ (рис. 1). Контроль хімічного складу синтезованих сплавів за допомогою методів рентгенівського флуоресцентного та енергодисперсійного аналізів показав, що загальний склад добре узгоджується із номінальним.

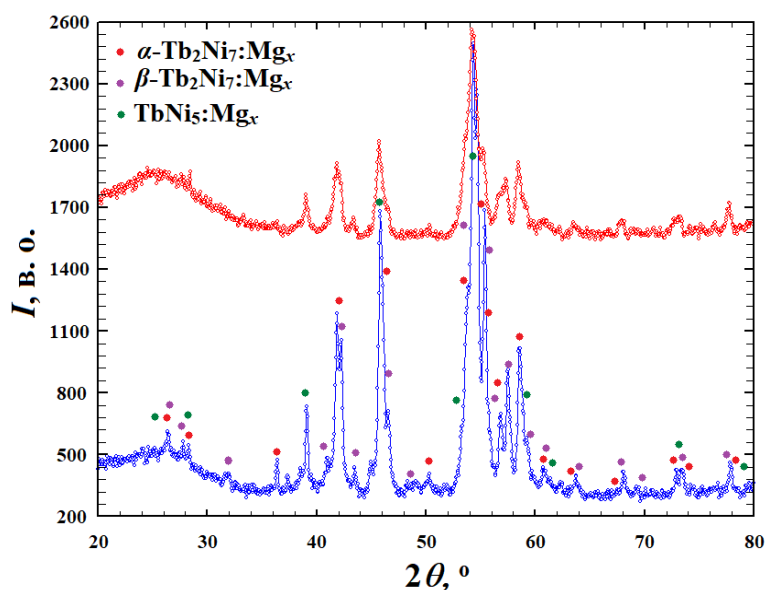
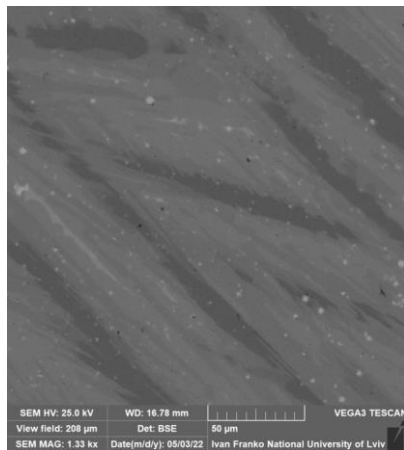


Рис. 1. Дифрактограми сплаву $Tb_{22}Ni_{70.5}Mg_{7.5}$ до (низ) та після (верх) електрохімічного гідрування

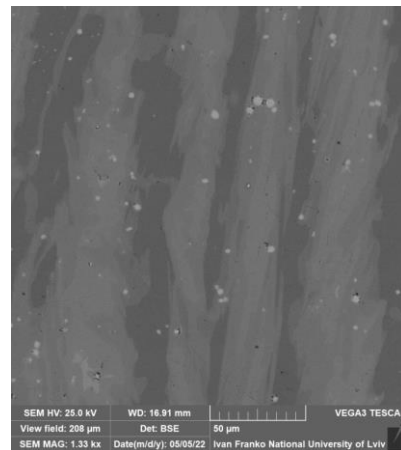
Fig. 1. X-ray powder patterns of the $Tb_{22}Ni_{70.5}Mg_{7.5}$ alloy before (top) and after (bottom) electrochemical hydrogenation

Рентгенівський фазовий аналіз та аналіз поверхні зразків $Tb_{22}Ni_{78-x}Mg_x$ (SEM-зображення та результати ЕДРС наведено на рис. 2) показали утворення очікуваних фаз зі структурою типу Ce_2Ni_7 (основна сіра фаза на SEM-зображеннях), Gd_2Co_7 (світло-сіра фаза) та $CaCu_5$ (темна фаза). Розчинність магнію у α -фазі не перевищує 7–8 ат. %. Розчинність магнію у β -фазі не перевищує 5 ат. %, аналогічна максимальна розчинність магнію у $TbNi_5$.



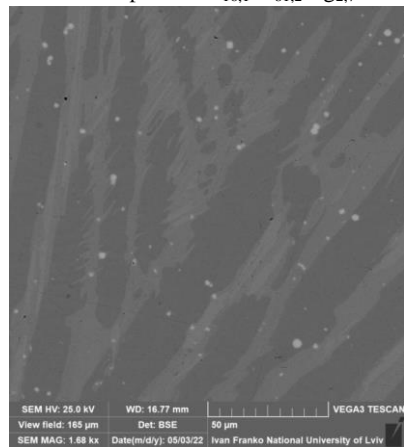
a

білі крапління – $Tb_{24,8}Ni_{73,0}Mg_{2,2}$;
світла фаза – $Tb_{23,4}Ni_{74,6}Mg_{2,0}$;
сіра фаза – $Tb_{19,8}Ni_{77,9}Mg_{2,3}$;
темна фаза – $Tb_{16,1}Ni_{81,2}Mg_{2,7}$



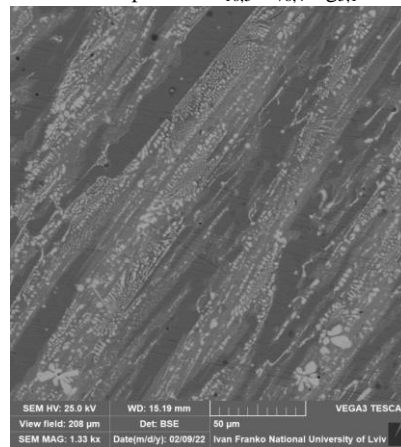
б

білі крапління – $Tb_{25,2}Ni_{70,6}Mg_{4,2}$;
світло-сіра фаза – $Tb_{22,2}Ni_{73,0}Mg_{4,8}$;
сіра фаза – $Tb_{19,9}Ni_{74,8}Mg_{5,3}$;
темна фаза – $Tb_{16,5}Ni_{78,4}Mg_{5,1}$



в

білі крапління – $Tb_{24,5}Ni_{70,3}Mg_{5,2}$;
сіра фаза – $Tb_{18,9}Ni_{73,1}Mg_{8,0}$;
темна фаза – $Tb_{15,8}Ni_{78,7}Mg_{5,5}$



г

світла фаза – $Tb_{23,2}Ni_{64,1}Mg_{6,0}Sb_{6,7}$;
сіра фаза – $Tb_{20,1}Ni_{65,5}Mg_{6,8}Sb_{7,6}$;
темна фаза – $Tb_{17,2}Ni_{74,4}Mg_{4,2}Sb_{4,2}$

Рис. 2. SEM-зображення поверхні сплавів $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ (*a*); $Tb_{22}Ni_{73}Mg_5$ (*б*); $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ (*в*); $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$ (*г*)
Fig. 2. SEM-images of $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ (*a*); $Tb_{22}Ni_{73}Mg_5$ (*b*); $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ (*c*); $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$ (*d*) alloys surface

Варто зазначити, що вміст Tb у α -фазі не є стехіометричним і становить до двох атомів на формульну одиницю. Автори [17] за результатами монокристалних досліджень повідомляють про значення 1,962. Унаслідок меншого вмісту тербію можливе визначення обох модифікацій фаз зі стехіометрією 2:7 із використанням рентгенівських спектральних методів.

Аналізуючи міжатомні віддалі та параметри елементарної комірки для α - і β -фаз з магнієм, бачимо, що зі збільшенням вмісту магнію параметри комірок ізотропно зростають. Зважаючи також на результати спектральних досліджень, ми пропонуємо складний механізм утворення твердого розчину з магнієм та іншими компонентами з близьким розміром атома (Li чи Sb). Фаза $Tb_{2-x}Ni_{7-y}Mg_{(x+y)}$ утворюється внаслідок одночасного часткового заміщення тербію та нікелю на магній. Прогнозований хімічний склад фази добре корелює із отриманим, причому частка магнію, яка заміщує нікель, є приблизно у три рази більшою, ніж частка, яка заміщує тербій, $y \approx 3x$ (рис. 2). У випадку α -фази простежуємо ще додатково невелике включення атомів магнію у вакантні положення тербію. Внаслідок електрохімічного гідрування відбувається ізотропне збільшення параметрів комірки. Зміну параметрів елементарних комірок для фаз у трикомпонентному сплаві наведено у таблиці. Для порівняння, параметри комірки бінарної сполуки α - Tb_2Ni_7 становлять $a = 4,9498(3)$, $c = 24,126(3)$ Å, $V = 511,93(7)$ Å³, високотемпературної фази β - Tb_2Ni_7 – $a = 4,9535(6)$, $c = 36,250(5)$ Å, $V = 770,3(2)$ Å³ [1].

Параметри комірок виявлених фаз у сплаві $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ до та після електрохімічного гідрування

Unit cell parameters of detected phases in the alloy $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ before and after electrochemical hydrogenation	
до гідрування	після гідрування
α-$Tb_2Ni_7:Mg_x$ $a = 4,9633(8)$, $c = 24,189(7)$ Å, $V = 516,0(2)$ Å ³ ;	α-$Tb_2Ni_7:Mg_xH_y$ $a = 4,9702(9)$, $c = 24,223(7)$ Å, $V = 518,2(2)$ Å ³ ;
β-$Tb_2Ni_7:Mg_x$ $a = 4,958(1)$, $c = 36,22(2)$ Å, $V = 771,5(4)$ Å ³ ;	β-$Tb_2Ni_7:Mg_xH_y$ $a = 4,961(2)$, $c = 36,46(3)$ Å, $V = 777,1(5)$ Å ³ ;
$TbNi_5:Mg_x$ $a = 4,9149(9)$, $c = 3,9295(7)$ Å, $V = 82,20(2)$ Å ³	$TbNi_5:Mg_xH_y$ $a = 4,9211(9)$, $c = 3,9325(8)$ Å, $V = 82,47(4)$ Å ³

На рис. 3–5 наведено СЕМ-зображення подрібнених зразків на основі $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$, $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ та $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$ [18] перед електрохімічним гідруванням та після його завершення. Спільним для всіх зразків є агрегація дрібних частинок та зменшення їхнього розміру у результаті електрохімічних процесів. Інтегральний склад електрода на основі п'ятикомпонентного сплаву до та після гідрування практично не змінюється: $Tb_{21,2}Ni_{69,2}Mg_{5,1}Sb_{4,5}$ та $Tb_{20,8}Ni_{69,4}Mg_{5,5}Sb_{4,3}$, відповідно, проте відбувається сильніша аморфізація, ніж для зразків з трикомпонентної серії.

Блокоподібні зерна вихідних зразків стають більш округлені унаслідок протравлення поверхні. Сплав, що містить літій, магній та стибій, крім активної аморфізації зерен, демонструє подальшу агрегацію з утворенням великих блоків неправильної форми.

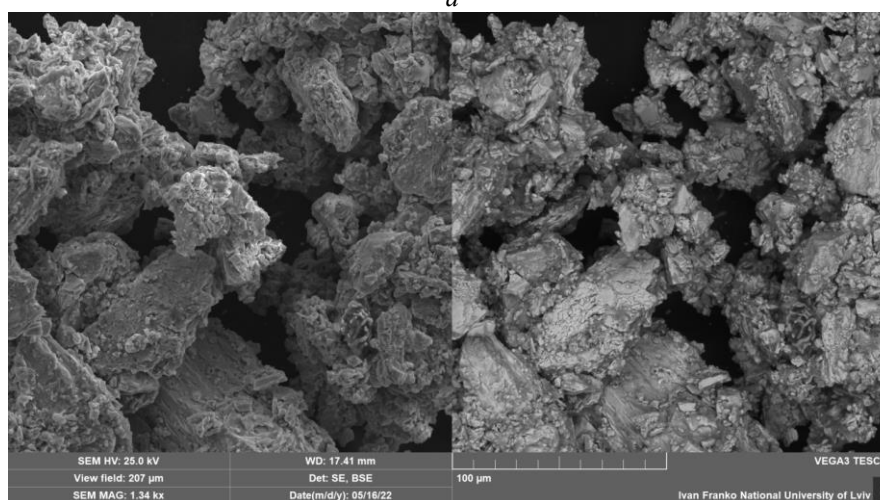
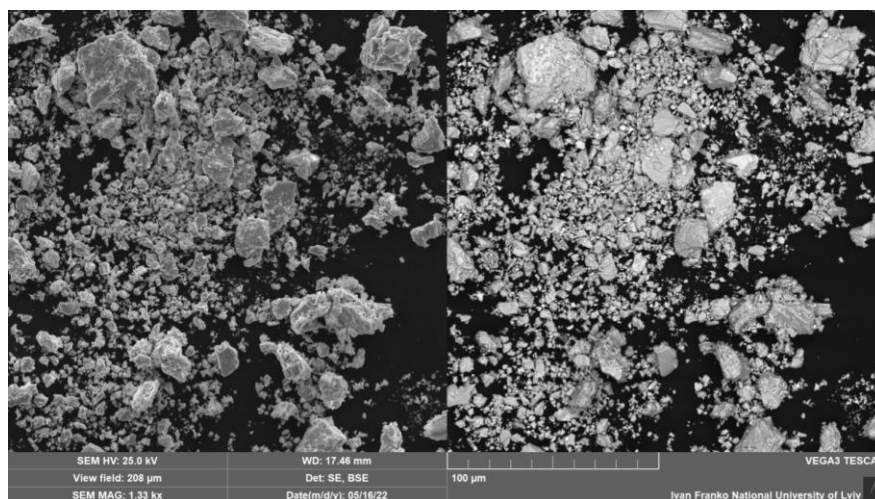


Рис. 3. СЕМ-зображення зразка $Tb_{22}Ni_{75.5}Mg_{2.5}$ до (а) та після (б) гідрування
Fig. 3. SEM-images of the $Tb_{22}Ni_{75.5}Mg_{2.5}$ sample before (a) and after (b) hydrogenation

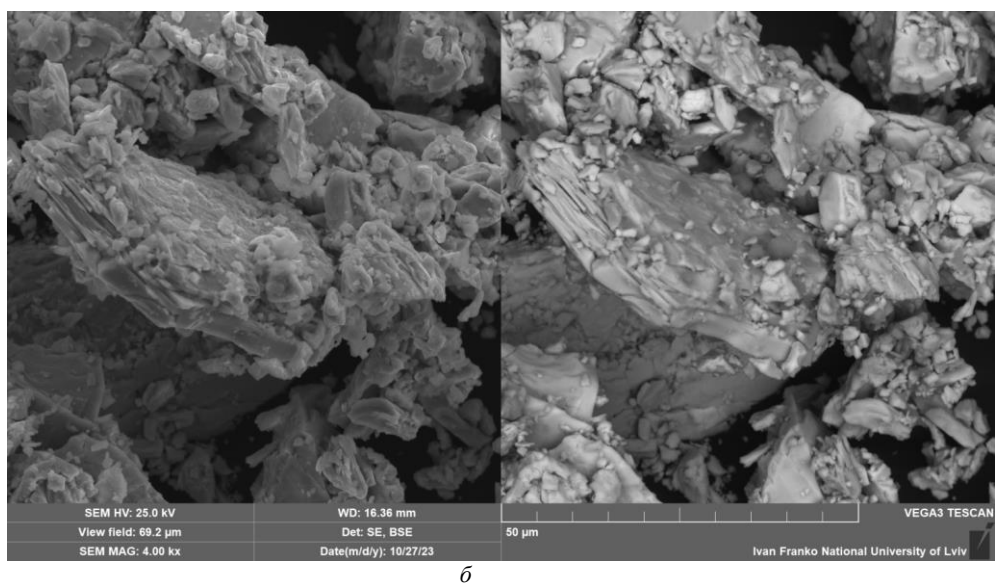
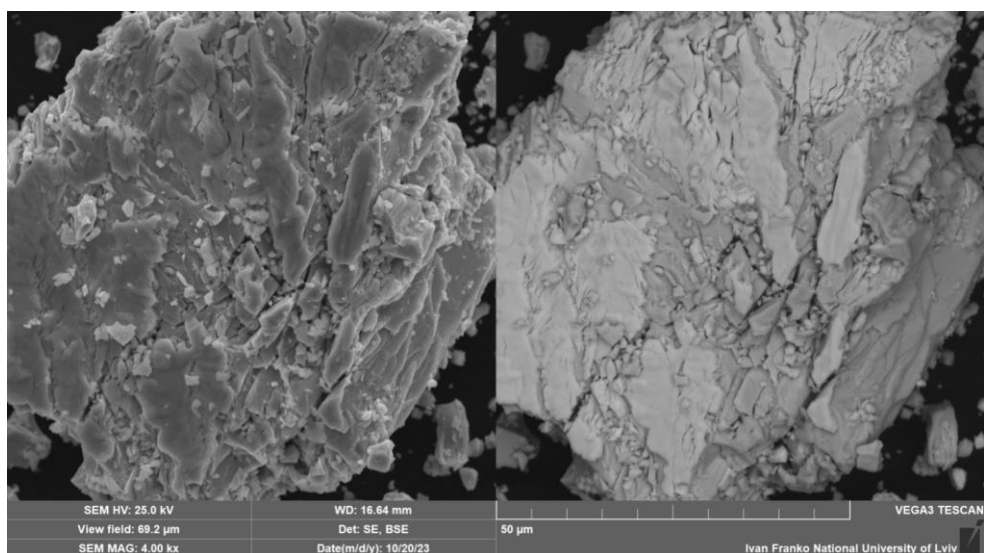
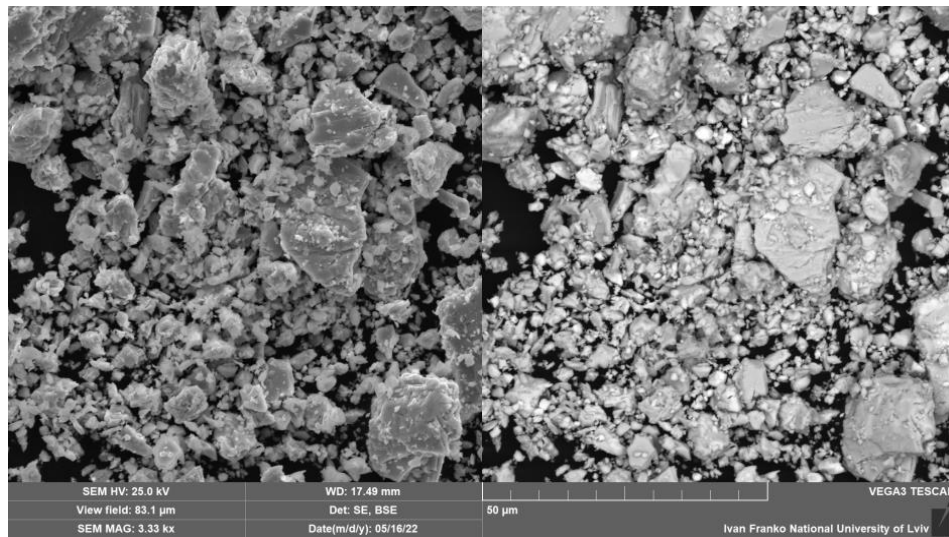
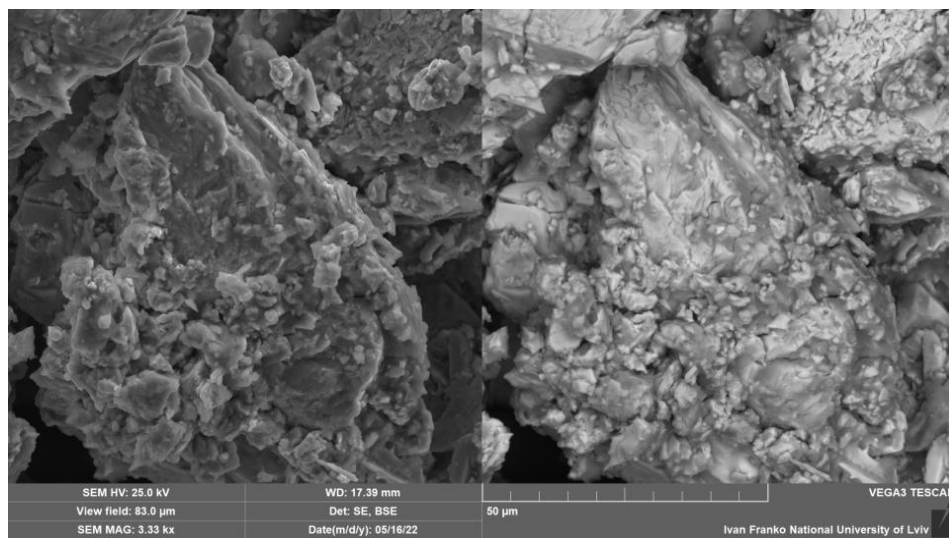


Рис. 4. SEM-зображення зразка $\text{Tb}_{22}\text{Ni}_{70.5}\text{Mg}_{7.5}$ до (а) та після (б) гідрування
Fig. 4. SEM-images of the $\text{Tb}_{22}\text{Ni}_{70.5}\text{Mg}_{7.5}$ sample before (a) and after (b) hydrogenation



a



b

Рис. 5. СЕМ-зображення зразка $\text{Tb}_{20.5}\text{Ni}_{64.5}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Sb}_5$ до (а) та після (б) гідрування
Fig. 5. SEM-images of the $\text{Tb}_{20.5}\text{Ni}_{64.5}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Sb}_5$ sample before (a) and after (b) hydrogenation

На рис. 6 наведено вибрані зарядні та розрядні криві прототипів ХДЕЕ з електродами на основі сплавів $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ і $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$. Для порівняння додано зарядні та розрядні криві окремих зразків, досліджених нами раніше [19]. Зі збільшенням вмісту легуючих компонентів та їхньої кількості зростає номінальна напруга розряду та розрядна ємність. Електроди на основі три- та п'ятикомпонентного сплавів мають ємність 177 та 185 $mA \cdot год/г$, відповідно, що добре узгоджується з попередніми дослідженнями (ємність електродних матеріалів на основі $Tb_{22}Ni_{78}$, $Tb_{22}Ni_{75,5}Mg_{2,5}$ та $Tb_{22}Ni_{73}Li_{2,5}Mg_{2,5}$ дорівнює 159, 171 та 180 $mA \cdot год/г$, відповідно). Простежуємо, що хімічний тюнінг у напрямі високоентропійних сплавів приводить до покращення електрохімічних властивостей [20].

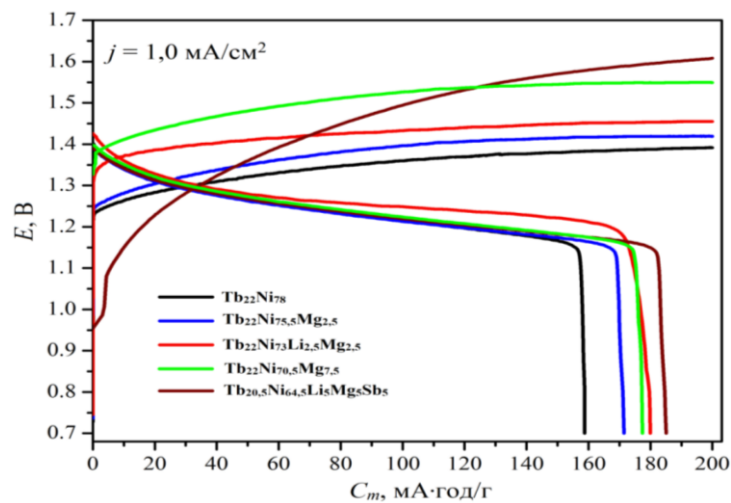


Рис. 6. Вибрані зарядні та розрядні криві для ХДЕЕ з електродами на основі досліджених сплавів $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ та $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$ (інші дані з [19])

Fig. 6. Selected charge and discharge curves for battery prototypes with electrodes on the basis of studied alloys $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ and $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$ (other data from [19])

4. Висновки

Бінарна сполука Tb_2Ni_7 характеризується поліморфізмом і утворює з магнієм обмежений твердий розчин заміщення (до 8 ат. % магнію у α -фазі та 5 ат. % у β - Tb_2Ni_7), зі збільшенням вмісту магнію параметри комірок ізотропно зростають. У синтезованих зразках виявлено тверді розчини на основі α - Tb_2Ni_7 (СТ $CaCu_5$, ПГ $P6_3/mmc$), β - Tb_2Ni_7 (СТ Gd_2Co_7 , ПГ $R-3m$) та $TbNi_5$ (СТ $CaCu_5$, ПГ $P6/mmm$), їхній загальний склад добре узгоджується із номінальним. Фаза $Tb_{2-x}Ni_{7-y}Mg_{(x+y)}$ утворюється завдяки одночасному частковому заміщенню тербію та нікелю на магній. Протестовані у прототипі нікель-металогідридного акумулятора електродні матеріали на основі сплавів $Tb_{22}Ni_{70,5}Mg_{7,5}$ та $Tb_{20,5}Ni_{64,5}Li_5Mg_5Sb_5$ характеризуються ємністю 177 та 185 $mA \cdot год/г$, що добре узгоджується з попередніми дослідженнями електрохімічних властивостей електродів. Зі збільшенням вмісту легуючих компонентів та їхньої кількості зростає номінальна напруга розряду та розрядна ємність. Електроди на основі багатофазних сплавів демонструють стабільність хімічного та фазового складу у лужному середовищі. Спільним для усіх зразків є агрегація дрібних частинок та зменшення їхнього розміру в результаті електрохімічних процесів. Аморфізація матеріалів електродів проявляється у появі гало на дифрактограмі та зміні морфології поверхні їхніх зерен.

Роботу виконано в рамках проєкту Національного фонду досліджень України (номер гранту 2022.01/0064).

1. *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: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.074>
2. *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. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90119-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90119-7)
3. *Akiba E., Nomura K., Ono S.* A new hydride phase of $LaNi_5H_3$ // *J. Less-Common Met.* 1987. Vol. 129. P. 159–164. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90043-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90043-9)
4. *Qingrong Y., Yanchun W., Huaiying Z.* 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>
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: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90120-9](https://doi.org/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: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(70\)90129-3](https://doi.org/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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15921-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15921-9)
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: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.077>
11. *Stetskiv A., Rozdzyńska-Kielbik B., Kowalczyk G., Prochwicz W., Siemion P., Pavlyuk V.* 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: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.016>
12. *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. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma9.0346>
13. *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. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma10.0355>
14. *Kordan V. M., Nytko 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. *Kraus W., Nolze* Powder G. Cell for Windows. Berlin, 1999.

16. G. King, D. Schwarzenbach, S. R. Hall et al. Latcon. Xtal3.7 System: University of Western Australia, 2000. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
17. Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V. Didysprosium heptanickel // Acta Cryst. E, 2012. Vol. 68. P. i20. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600536812007611>
18. Nytko 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, Ukraine. 2022. P. 32–33 (in Ukrainian).
19. Nytko V., Kordan V., Tarasiuk I., Pavlyuk V. Electrochemical hydrogenation of alloys based on Tb_2Ni_7 doped with lithium and magnesium // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Iss. 64. P. 135–146. DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6401.136>
20. Nytko V., Kordan V., Stetskiy A., Pavlyuk V. $Tb_{2-x}Nd_xZn_{17-y}Ni_y$ ($x = 0.5$, $y = 4.83$): a new intermetallic with a maximum disordered structure and its hydrogen storage properties // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2023. Vol. 79(6). P. 257–262. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229623004369>

SYNTHESIS, PHASE COMPOSITION AND ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF THE ALLOYS $Tb_2Ni_7:Mg$ AND $Tb_2Ni_7:Li,Mg,Sb$

V. Kordan*, V. Nytko, V. Voloshyn, O. Zelinska, I. Tarasiuk, V. Pavlyuk

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

The solubility of magnesium in the binary intermetallic compounds α - Tb_2Ni_7 (8 at. %) and β - Tb_2Ni_7 (5 at. %), and the phase composition of $Tb_{22}Ni_{78-x}Mg_x$ and $Tb_{20.5}Ni_{64.5}Li_5Mg_5Sb_5$ alloys were investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy. The alloys were synthesized by arc melting of pure components (5 wt. % excess of Li, Mg and Sb) under an argon atmosphere. Pieces of nickel were pressed to form of a thin foil, which was used to cover the other metals during synthesis. Homogeneous alloys were obtained by multiple melting. The surface morphology of the studied alloys was investigated on a scanning electron microscope TESCAN Vega3 LMU. The quantitative composition of the samples was studied using the Oxford Instruments energy-dispersive X-ray analyzer and ElvaX Pro X-ray fluorescent spectrometer.

Phase analysis of the samples showed the formation of solid solutions based on α - Tb_2Ni_7 (Ce_2Ni_7 -type structure, space group $P6_3/mmc$), β - Tb_2Ni_7 (Gd_2Co_7 -type structure, space group $R-3m$) and $TbNi_5$ ($CaCu_5$ -type structure, space group $P6/mmm$). Substitution of Ni and Tb atoms by Mg or a statistical mixture of Li, Mg and Sb causes the increase of the unit cell parameters of the phases.

Electrode materials on the basis of these multiphase alloys tested in a prototypes of nickel-metal hydride battery demonstrate stability of chemical and phase composition in an alkaline solution. Particle size of the electrode materials decreases during electrochemical processes.

The appearance of amorphous halo on the X-ray powder patterns and the changes of surface morphology confirmed the electrode material amorphization processes.

Specific capacity of the alloys $Tb_{22}Ni_{70.5}Mg_{7.5}$ and $Tb_{20.5}Ni_{64.5}Li_5Mg_5Sb_5$ reaches 177 and 185 mA · h/g respectively, which is in a good agreement with results of previous studies of the electrochemical properties of multicomponent electrodes with similar chemical composition. As a result of electrochemical hydrogenation the isotropic increasing of the unit cell parameters of hydrides was observed.

Keywords: solid solution, electrode material, electrochemical hydrogenation, metal-hydride battery.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023

Прийнята до друку 09.09.2024