

УДК 621.355

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ГІДРИДІВ $TbCo_{4,8}M_{0,1}Li_{0,1}H_x$ ($M = Ge, Sn$)

І. Тарасюк, І. Стецьків, В. Кордан, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: tarasiuk.i@gmail.com*

Методом електрохімічного гідрування синтезовано гідриди втілення для фаз на основі $TbCo_5$, що належать до структурного типу $CaCu_5$. Методом рентгенівської порошкової дифракції визначено фазовий склад сплавів і параметри комірки $TbCo_{4,8}M_{0,1}Li_{0,1}H_x$ ($M = Ge, Sn$) до гідрування та після. У матеріалі на основі $TbCo_{4,8}Sn_{0,1}Li_{0,1}$ за нормального тиску кількість інтеркальованого водню є більшою, об'єми елементарних комірок зростають. Хімічні джерела енергії (ХДЕ) $Ni(OH)_2/TbCo_{4,8}M_{0,1}Li_{0,1}$ ($M = Ge, Sn$) демонструють стабільну роботу протягом 30 заряд-розрядних циклів без побічних процесів корозії. У двох випадках за нормального тиску інтеркаляція водню відбувається в октаедричну пустоту 3f. Координаційними многогранниками для атомів водню є октаедри $[HTb_2M_4]$.

Ключові слова: електрохімічний синтез, гідриди втілення, нікель метал-гідридні акумулятори, структурний тип $CaCu_5$.

Пошук альтернативних відновлюваних і екологічно чистих джерел енергії є одним з безсумнівних пріоритетів сучасної науки. Таким вимогам відповідає воднева енергетика, для переходу до якої потрібно вирішити проблеми отримання достатньо дешевого водню у великих кількостях, його зберігання, транспортування та ефективного використання. Одним з найкращих способів зберігання водню є використання гідридів металів, сплавів, інтерметалічних сполук і композитів завдяки зручності і безпеці зберігання у твердій фазі [1]. Головним питанням при цьому є правильний вибір сплаву сорбенту водню.

Як воденсорбційні, промислове значення мають сплави AB_5 на основі $LaNi_5$, багатокомпонентні фази Лавеса AB_2 , Ti_xNi та ін. [2]. Найбільше використовують інтерметалічну сполуку $LaNi_5$, яка здатна абсорбувати значні кількості водню за кімнатної температури. Сплави на її основі легують різними добавками для зменшення рівноважного тиску абсорбції, підвищення корозійної стійкості в агресивному лужному середовищі, збільшення кількості втіленого водню та зменшення вартості матеріалу. Леговані добавки фази здатні абсорбувати значні кількості водню за кімнатних температури та тиску, теоретична кількість втіленого водню може досягати 13 ат. Н/ф.о, хоча експериментально встановлені значення є в межах 6–7 ат. Н/ф.о. Таку відмінність пояснюють частковим заселенням октаедричних та тетраедричних пустот атомами водню.

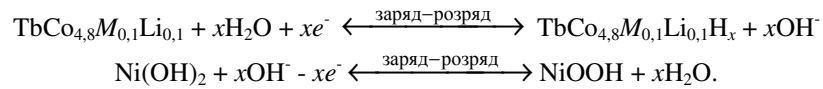
Автори [3] провели електрохімічне гідрування та дослідили корозійну поведінку сплавів $LaT_{5-x}M_x$ ($T = Co, Ni$; $M = Al, Ge, Li$), зазначивши, що часткове заміщення перехідних металів (Ni, Co) на Al, Ge та Li покращує розрядну ємність на 25%. Також таке легування сприяє покращенню корозійної стійкості, термічної

стабільності та абсорбційної здатності. Автори [4] визначили, що часткове заміщення на Al та Li сприяє збільшенню вмісту втіленого водню в структурі матеріалу. З *P-C* ізотерм для сплаву $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2-x}\text{Li}_x$ випливає, що рівноважний тиск десорбції є нижчий. Автори [5] дослідили структуру та газове гідрування фаз $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$), з'ясували, що рівноважний тиск десорбції водню є найнижчим при $x = 0,5$. Автори [6] зауважили, що після легування невеликою кількістю бісмуту сплав LaCo_5 ефективніше абсорбує водень. Часткове заміщення кобальту на сурму, магній чи бісмут спричиняє зростання швидкості десорбції.

Головними вимогами до електродних матеріалів є висока ємність, інертність до впливу електроліту, стабільність та відсутність побічних електрохімічних процесів. У процесі циклювання ємність сплавів часто зменшується, причиною цього є окиснення і частковий перерозподіл компонентів сплаву на його поверхні. З метою покращення характеристик сплаву його додатково легують іншими елементами, для зниження вартості електроду використовують мішметал. Наша мета – електрохімічно синтезувати гідриди на основі твердих розчинів $\text{TbCo}_{4,8}\text{M}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) і визначити вплив *p*-елемента та літію на кількість інтеркальованого водню.

Для приготування сплавів використовували вихідні компоненти з таким вмістом основного елемента: тербій (Tb) – 99,99 мас. %, кобальт (Co) – 99,99, германій (Ge) – 99,99, олово (Sn) – 99,99, літій (Li) – 99,9 мас. %. Зразки масою 1,00 г готували шляхом сплавлення шихти, що складалась з наважок чистих компонентів, в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері аргону (як гетер, використовували титан). Гомогенізуючий відпал проводили за температури 600 °C протягом місяця. Сплави запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпал проводили у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ± 1 °C. Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Рентгенофазовий аналіз вихідних зразків анодного матеріалу та зразків після проведення електрохімічних процесів проводили за дифрактограмами, які отримали на порошковому дифрактометрі ДРОН-2,0М ($\text{FeK}\alpha$ -випромінювання), порівнюючи експериментальні дифрактограми з теоретичними моделями сполук з використанням програми *Powder Cell* [7].

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування проводили в моделях хімічних джерел струму “Swagelok cell”. Як анод, використовували сплав масою близько 0,3 г, який у вигляді порошку змішували з електролітом до однорідної маси, якою наповнювали простір анодної частини ХДЕ. Як катод, використовували змочену електролітом суміш свіжовиготовленого нікель (II) гідроксиду та графіту (90 та 10 мас. %, відповідно). Графіт додавали з метою покращення провідності та зменшення дендритоутворення. Як електроліт, використовували 6М розчин КОН. У зібраному вигляді катод і анод були відокремлені сепаратором, змоченим у розчині електроліту. Електрохімічний синтез гідридів проводили на гальваностаті MTech G410-2 [8]. Тестування досліджуваних зразків проводили в гальваностатичному режимі. Процес заряду ХДЕ проводили при 0,6 мА протягом 4 год, розряд проводили в гальваностатичному режимі при 0,1–0,7 мА. Загальна кількість циклів заряд-розряду дорівнювала 30. Протягом перших 5–7 циклів заряд-розряду ми простежували процес активації поверхні та об'єму електродних матеріалів – плато інтеркаляції водню знаходилося за вищого значення потенціалу. Електрохімічне гідрування можна зобразити схемою:



Електродні матеріали до та після електрохімічної інтеркаляції водню дослідили методом порошкової дифракції. Рентгенівський фазовий аналіз зразків до гідрування показав, що сплави $\text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ та $\text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ є однофазними та містять лише фази твердих розчинів заміщення зі структурою типу CaCu_5 (просторова група $R\bar{6}/mmm$, символ Пірсона $hP6$). Параметри комірки фази зі Sn є меншими, ніж з Ge (табл. 1), оскільки після додавання невеликих кількостей олова простежується дещо більше посилення ковалентних взаємодій за переважаючого металічного типу зв'язку.

На рис. 1 і 2 показано зарядні та розрядні криві для сплавів $\text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ і $\text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$, відповідно. Значення потенціалу плато заряду для Ge-вмісної фази перебували в межах 1,43–1,5 В, а для Sn-вмісної – в межах 1,45–1,57 В. Біля розрядних кривих зазначено силу струму процесу розряду (в мА).

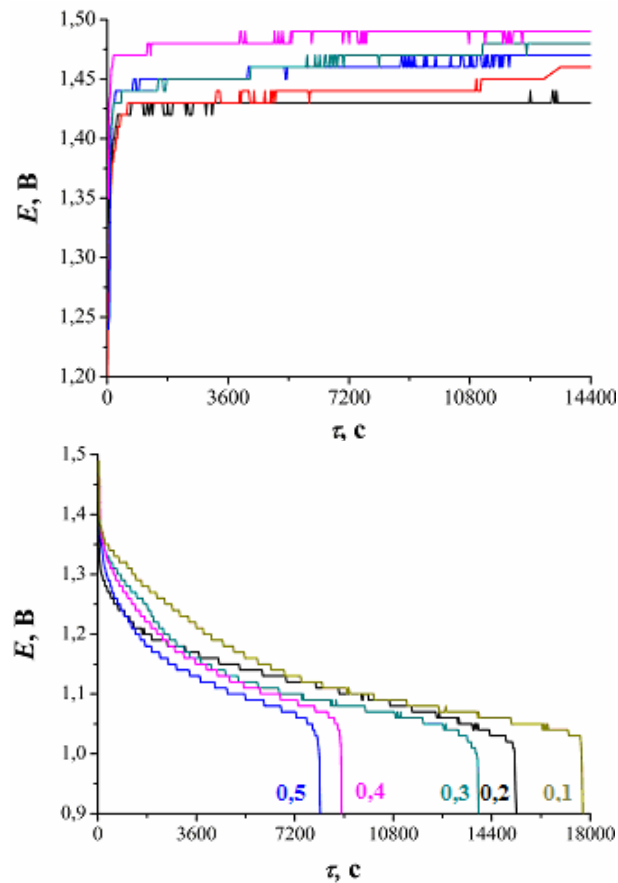
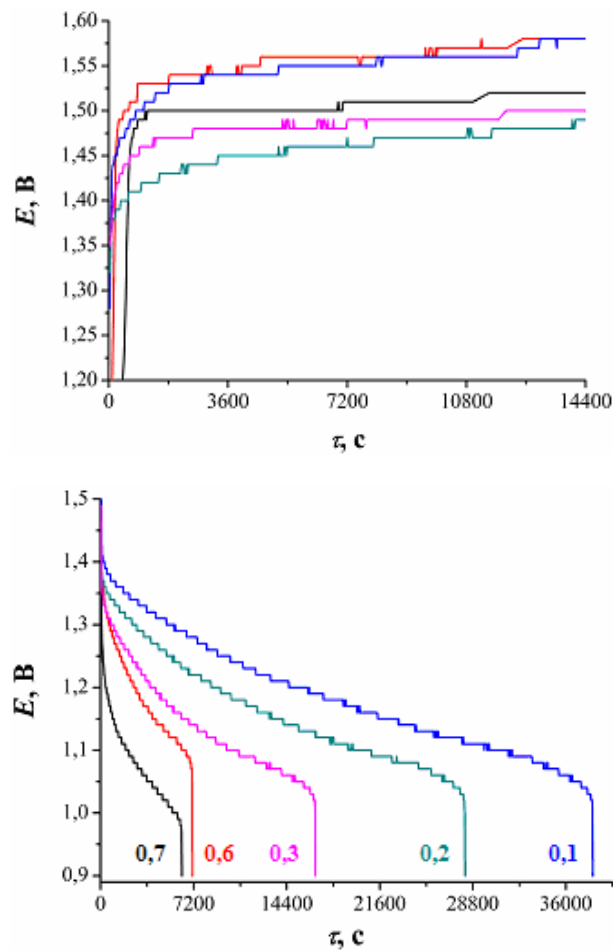


Рис. 1. Вибрані зарядні та розрядні криві для ХДЕ $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$

Для $\text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ ми простежували значне покращення абсорбції водню і зростання розрядної ємності порівняно з $\text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$. На дифрактограмах сплавів після гідрування профілі піків розширені, що свідчить про деяку аморфізацію анодного матеріалу (рис. 3 і 4). Об'єми елементарних комірок наводнених фаз дещо збільшуються порівняно з вихідними зразками, що підтверджує інтеркаляцію водню у структуру.

Таблиця 1

| Склад | Параметри комірки | | |
|---|-------------------|-----------|----------------------|
| | a , Å | c , Å | V , Å ³ |
| $\text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ | 4,9391(8) | 3,996(1) | 84,41(3) |
| $\text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ | 4,9287(6) | 3,9884(8) | 83,91(2) |
| $\text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}\text{H}_{-0,06}$ | 4,954(3) | 3,988(4) | 84,75(9) |
| $\text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}\text{H}_{-0,08}$ | 4,951(3) | 3,984(4) | 84,58(9) |

Рис. 2. Вибрані зарядні та розрядні криві для ХДЕ $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$

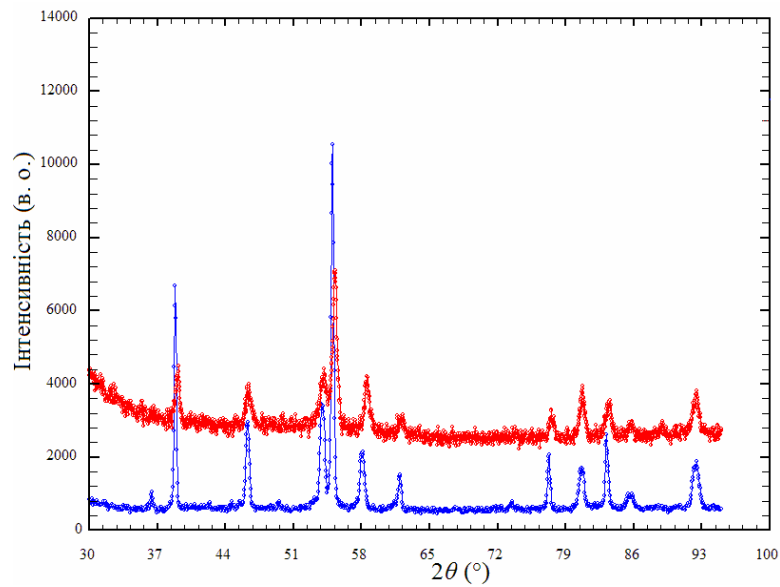


Рис. 3. Дифрактограми зразків $\text{TbCo}_{4.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ (знизу) і $\text{TbCo}_{4.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{H}_x$ (вгорі)

В обох випадках інтеркаляція водню відбувається в октаедричну пустоту $3f$. Зайнятість тетраедричних пустот $4h$ та $6t$ можлива лише за газового гідрування за вищих за нормальний тискач. На рис. 5 показано елементарну комірку кристалічної структури досліджуваних фаз та координаційний поліедр для атомів гідрогену $[\text{HTb}_2\text{M}_4]$.

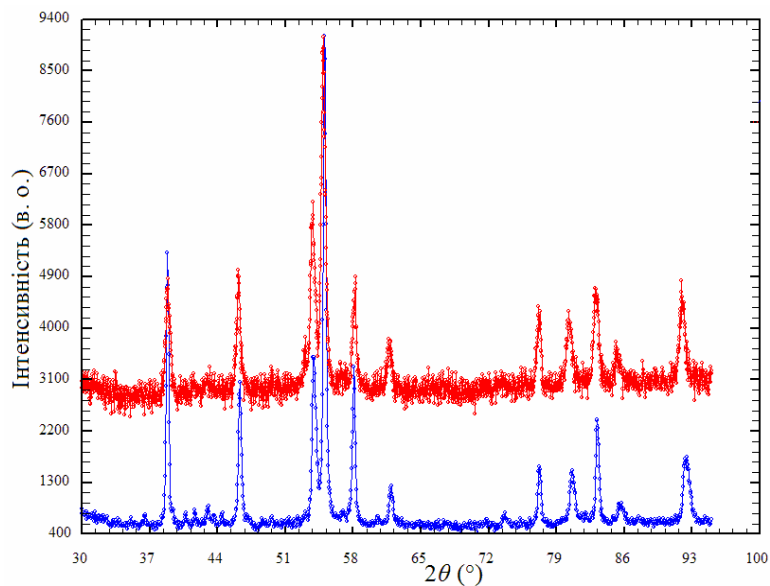


Рис. 4. Дифрактограми зразків $\text{TbCo}_{4.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ (знизу) і $\text{TbCo}_{4.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{H}_x$ (вгорі)

Варто зазначити, що досліджувані сполуки є інертними в розчині електроліту: після 30 циклів заряд-розряду на дифрактограмах ми не виявили рефлексів інших новоутворених фаз (гідроксиди, оксиди), також не надто змінювалася розрядна ємність. Загалом кількість інтеркальованого водню є невеликою, приблизно 0,06 Н/ф.о. для $\text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ та 0,08 Н/ф.о. для $\text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$, що пояснюється малим тиском водню за умов експерименту, а рівноважний тиск абсорбції є значно вищий за нормальний. Подібні значення кількості інтеркальованого водню отримали автори [9], що синтезували гідриди з легуючим компонентом цинком.

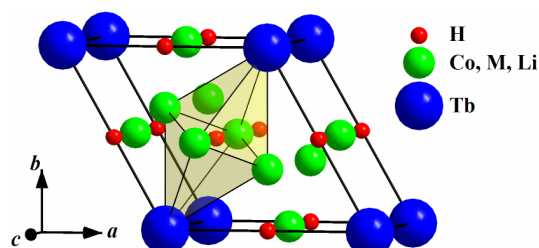


Рис. 5. Елементарна комірка гідриду $\text{TbCo}_{4,8}\text{M}_{0,1}\text{Li}_{0,1}\text{H}_x$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$)

Ми дослідили електрохімічну поведінку сплавів $\text{TbCo}_{4,8}\text{M}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) у вигляді анодних матеріалів для металогідридних батарей, синтезували гідриди складу $\text{TbCo}_{4,8}\text{Ge}_{0,1}\text{Li}_{0,1}\text{H}_{-0,06}$ та $\text{TbCo}_{4,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Li}_{0,1}\text{H}_{-0,08}$. Можемо відмітити значний позитивний вплив легування оловом на заряд-розрядні характеристики. Кількість втіленого водню залежить від умов експерименту та буде більшою за вищих значень струму заряду та більшому тискові, чого плануємо досягти за газового гідрування. Обидва досліджувані сплави легко абсорбують водень та не взаємодіють з електролітом, що робить їх перспективними воденьсорбційними матеріалами.

Роботу виконано в рамках теми (номер державної реєстрації 0116U008069).

1. *Besenhard J. O.* Handbook of battery materials. Wiley-VCH; Weinheim, 1999.
2. *Mintz M. H., Javob I., Shaltiel D., Schlapbach L.* (Eds.). Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Springer, Berlin, 1992. 285 p.
3. *Stetskiv A., Rozdzyńska-Kielbik B., Kowalczyk G.* et al. The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of $\text{LaT}_{5-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$ and $M = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Li}$) phases // *Solid State Sci.* 2014. Vol. 38. P. 35–41.
4. *Giza K., Iwasieczko W., Pavlyuk V. V.* et al. Hydrogen absorption and corrosion resistance of $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ and $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,1}\text{Li}_{0,1}$ alloys // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 429. P. 352–356.
5. *Jouberta J.-M., Latrochea M., Černý R.* et al. Crystallographic study of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) compounds and their hydrides // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 293–295. P. 124–129.
6. *Giza K., Bala H., Pavlyuk V. V.* Electrochemical hydrogenation and corrosion behaviour of $\text{LaCo}_{4,8}\text{M}_{0,2}$ alloys // *Mater. Corros.* 2009. Vol. 60. P. 29–33.

7. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
8. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
9. Zelinska O., Hay O., Kordan V. et al. Synthesis, structure and electrochemical hydrogenation of the $\text{RCo}_{5-x}\text{Zn}_x$ intermetallics // Abs. XXth Int. Sem. Phys. Chem. Solids. Lviv, 2015. P. 14.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF $\text{TbCo}_{4.8}\text{M}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{H}_x$ ($M = \text{Ge, Sn}$) HYDRIDES

I. Tarasiuk, I. Stetskiv, V. Kordan, V. Pavlyuk

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

The purpose of our research is to electrochemically synthesize the hydrides based on solid solutions of $\text{TbCo}_{4.8}\text{M}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ ($M = \text{Ge, Sn}$) and determine the influence of p -element and Li on amount of intercalated hydrogen. The alloys were prepared using the arc melting method and were annealed at 600 °C for 1 month. X-ray diffraction data for materials before and after hydrogenation were obtained on DRON-2.0M diffractometer, the efficiency of the electrochemical hydrogenation was investigated in a Swagelok-type cell.

X-ray phase analysis before samples hydrogenation showed that $\text{TbCo}_{4.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ and $\text{TbCo}_{4.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ alloys were both single phases containing only substitutional solid solutions (CaCu_5 structure type, space group $P6/mmm$, Pearson symbol $hP6$). We observed significant improvement of hydrogen absorption for alloy $\text{TbCo}_{4.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ and increase of the discharge capacity compared to $\text{TbCo}_{4.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$. On the diffraction patterns of the alloys after hydrogenation peak profiles were broad, what indicates some amorphization of anode material. Cell volume increased slightly compared with the original sample. In both cases hydrogen intercalated in octahedral site $3f$. The investigated compounds are inert in the electrolyte solution: after 30 charge-discharge cycles we found no other reflexes of new phases on diffraction patterns (hydroxides, oxides), discharge capacity did not change a lot too. Total amount of intercalated hydrogen is low, approximately 0.06 H/f.u. for $\text{TbCo}_{4.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ and 0.08 H/f.u. for $\text{TbCo}_{4.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$, due to low pressure of hydrogen under experiment conditions (absorption equilibrium pressure is much higher than normal).

We investigated the electrochemical behavior of $\text{TbCo}_{4.8}\text{M}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ ($M = \text{Ge, Sn}$) alloys as anode materials for metal hydride batteries, synthesized hydrides of $\text{TbCo}_{4.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{H}_{-0.06}$ and $\text{TbCo}_{4.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{H}_{-0.08}$. We can note a significant positive impact of the tin doping on charge-discharge characteristics. Both investigated alloys easily absorb hydrogen and do not interact with the electrolyte, what makes them promising hydrogen sorption materials.

Key words: electrochemical synthesis, interstitial hydrides, nickel-metal hydride batteries, CaCu_5 structure type.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017