

УДК546.3+548.3+544.653

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ $Y_{5-x}Dy_xGe_3$ та $Y_{5-x}Sm_xGe_3$

З. Шпирка*, А. Красіцька, В. Кордан, Н. Герман, Г. Дмитрів, В. Павлюк

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

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та електрохімічної інтеркаляції досліджено процес електрохімічного літіювання фаз $Y_{5-x}Dy_xGe_3$ та $Y_{5-x}Sm_xGe_3$.

Після інтеркаляції літію простежується збільшення пористості поверхні та часткова аморфізація матеріалів анода, що проявляється у значному розширенні профілю піків на дифрактограмах. Склад зерен після літіювання практично не змінювався. Кількість деінтеркальованого літію становить 0,24 та 0,22 Li/ф.о. для $Y_{2,4}Dy_{2,6}Ge_3$ та $Y_{3,6}Sm_{1,4}Ge_3$, відповідно.

Ключові слова: інтерметалічна сполука, тверді розчини заміщення, електрохімічне літіювання, літій-іонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.086>

1. Вступ

У літературі є відомості про дослідження потрійних систем $R-R'-Ge$, де R і R' – рідкісноземельний метал церієвої або ітрієвої підгрупи та окремих перерізів $RGe_2-R'Ge_2$. Діаграми фазових рівноваг побудовано для систем $Ce-\{Sc, Y, La, Gd, Lu\}-Ge$, $Sc-\{Nd, Y, Dy\}-Ge$ [1], $Dy-[Y, Sm]-Ge$ [2-4] та $Tm-\{Gd, Er\}-Ge$ [5, 6]. Для інших досліджували перерізи: $DyGe_2-RGe_2$ ($R = Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu$) [7], RGe_2-LuGe_2 ($R = Sm, Pr, Nd, Gd, Dy$) та $SmGe_2-RGe_2$ ($R = Gd, Tb, Ho, Er, Tm$) [8–12]. Інтерметалічні сполуки, які утворюються під час хімічної взаємодії металів між собою, а також з напівметалічними елементами, є основою багатьох нових матеріалів. Їх також можна використовувати як електродні матеріали в літій-іонних та металогідридних акумуляторах. Часто електродні матеріали на основі інтерметалідів у літій-іонних акумуляторах піддаються структурним змінам через деформації під час інтеркаляції літію [13, 14]. Саме тому головні вимоги до електродних матеріалів – це наявність тетраедричних та октаедричних пустот, достатніх для оборотного процесу інтеркаляції–деінтеркаляції, збереження кристалічної структури вихідного матеріалу та його велика сорбційна ємність. Не менш важливим чинником є інертність електродів стосовно електроліту під час пропускання електричного струму, тобто відсутність побічних реакцій на поверхні електрода чи його пасивація [13].

У потрійних системах $R-R'-Ge$ між ізоструктурними германідами зі структурою типу Mn_5Si_3 утворюються неперервні ряди твердих розчинів.

У цьому структурному типі є великі октаедричні пустоти (2b), утворені шістьма атомами рідкісноземельного металу, доступні для інтеркаляції літію. Унаслідок включення атомів Li у ці пустоти утворюється надструктура Hf_5CuSn_3 [15–20].

Мета нашої праці – визначити механізм інтеркаляції літію в пустоти фаз $\text{Y}_{5-x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3$ та $\text{Y}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3$, провести фазовий аналіз зразків до та після літіювання, визначити їх якісний та кількісний склад.

2. Методика експерименту

Для дослідження синтезувано сплави складу $\text{Y}_{30}\text{Dy}_{32,5}\text{Ge}_{37,5}$ та $\text{Y}_{40}\text{Sm}_{22,5}\text{Ge}_{37,5}$ в електродуговій печі в атмосфері чистого аргону. Чистота металів для синтезу – 99,99 мас. % основного компонента. Для гомогенізації зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 720 год за 600 °C, потім гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Рентгенівський масив даних одержали на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0М (Fe K α -проміння). Фазовий аналіз зразків анодних матеріалів до та після електрохімічного літіювання проводили з використанням програми PowderCell [20]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою програми WinCSD [21], оскільки критерієм утворення твердих розчинів під час електрохімічних процесів є зміна об'ємів елементарних комірок фаз.

Електрохімічне літіювання/делітіювання проводили в двоелектродній моделі акумулятора “Swagelok-cell”. Як матеріал катода використовували порошок кераміки LiCoO_2 (структурний тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$, просторова група $R\bar{3}m$), спресований у таблетку з площею поперечного перерізу 1 см². Синтезовані сплави масою 0,2–0,3 г, подрібнені, перетерті в порошок, змочені електролітом та спресовані в таблетку, виконували роль анодних матеріалів (також за процесів розряду). Матеріали анода і катода були розділені за допомогою пресованої целюлози як сепаратора. Як електроліт використовували 1 М розчин літій гексафлюорофосфату $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші апротонних органічних розчинників. Усі електрохімічні дослідження виконували на двоканальному гальваностаті MTech G410-2 [22]. Після завершення електрохімічних вимірювань заряджені до насичення літєм зразки електродних матеріалів виймали з моделі ХДЕЕ, змішували з індиферентним маслом та отримували рентгенівський масив даних. Паралельно, до та після електрохімічної інтеркаляції літію, досліджували морфологію поверхні зразків методами скануючої електронної мікроскопії (скануючий електронний мікроскоп TESCAN Vega3 LMU) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рентгенівський аналізатор OxfordInstruments, система Aztec ONE).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для вивчення електрохімічних властивостей обрано зразки складу $\text{Y}_{30}\text{Dy}_{32,5}\text{Ge}_{37,5}$ та $\text{Y}_{40}\text{Sm}_{22,5}\text{Ge}_{37,5}$. Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих сплавів до та після електрохімічного літіювання показав зміну параметрів елементарної комірки (ізотропно зростають) для фази $\text{Y}_{30}\text{Dy}_{32,5}\text{Ge}_{37,5}$: $a = 8,4430(3)$ Å, $c = 6,3418(3)$ Å, $V = 391,50$ Å³, $a = 8,4322(3)$ Å, $c = 6,3450(3)$ Å, $V = 391,71$ Å³, відповідно, для фази $\text{Y}_{40}\text{Sm}_{22,5}\text{Ge}_{37,5}$: $a = 8,4586(1)$ Å, $c = 6,3405(2)$ Å, $V = 392,99$ Å³, $a = 8,4690(6)$ Å, $c = 6,351(1)$ Å, $V = 395(1)$ Å³, відповідно. Дифрактограми зразків $\text{Y}_{30}\text{Dy}_{32,5}\text{Ge}_{37,5}$ і $\text{Y}_{40}\text{Sm}_{22,5}\text{Ge}_{37,5}$ до та після електрохімічного літіювання показано на рис. 1.

Процес інтеркаляції літію складається з двох етапів: перший – включення Li в октаедричні пустоти (2b) з утворенням $\text{Li}_x\text{Y}_{2,4}\text{Dy}_{2,6}\text{Ge}_3$ та $\text{Li}_x\text{Y}_{3,6}\text{Sm}_{1,4}\text{Ge}_3$; другий – часткове заміщення атомів Ge на Li з утворенням фаз $\text{Y}_{2,4}\text{Dy}_{2,6}\text{Ge}_{3-y}\text{Li}_{x+y}$ та $\text{Li}_{x+y}\text{Y}_{3,6}\text{Sm}_{1,4}\text{Ge}_{3-y}$, відповідно. Після включення Li в октаедричні пустоти структура типу Mn_5Si_3 трансформується в надструктуру Hf_5CuSn_3 .

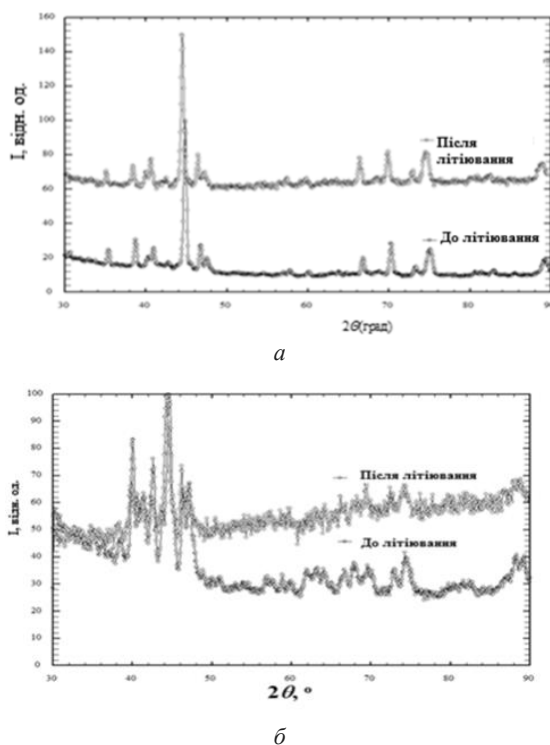


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\text{Y}_{30}\text{Dy}_{32,5}\text{Ge}_{37,5}$ (a), $\text{Y}_{40}\text{Sm}_{22,5}\text{Ge}_{37,5}$ (б) до та після електрохімічного літіювання

Fig. 1. X-ray powder patterns of the samples $\text{Y}_{30}\text{Dy}_{32,5}\text{Ge}_{37,5}$ (a), $\text{Y}_{40}\text{Sm}_{22,5}\text{Ge}_{37,5}$ (b) before and after electrochemical lithiation

На рис. 2. показано СЕМ-зображення поверхонь полікристалічних зразків: $\text{Y}_{2,4}\text{Dy}_{2,6}\text{Ge}_3$ (a) та $\text{Y}_{3,6}\text{Sm}_{1,4}\text{Ge}_3$ (б) до та після літіювання за збільшення у 4000 разів. Склад зерен після літіювання практично не змінювався. Кількість деінтеркальованого літію становить 0,24 та 0,22 Li/ф.о. для $\text{Y}_{2,4}\text{Dy}_{2,6}\text{Ge}_3$ та для $\text{Y}_{3,6}\text{Sm}_{1,4}\text{Ge}_3$, відповідно. Величина кількості електрохімічно активного літію добре корелює з результатами електрохімічного літіювання Sn-вмісних фаз [16, 19]. Дрібні частинки розміром 1–2 мкм ($\text{Y}_{2,4}\text{Dy}_{2,6}\text{Ge}_3$) та 2–7 мкм ($\text{Y}_{3,6}\text{Sm}_{1,4}\text{Ge}_3$) утворювались шляхом аморфізації більших зерен (15–30 мкм). На основі цих частинок утворюються дрібні блокоподібні агрегати завдяки аморфізації матеріалу і взаємодії поверхні електрода з електролітом. На рис. 3 і 4 зображено елементний розподіл на поверхні досліджених полікристалічних зразків до та після електрохімічного літіювання.

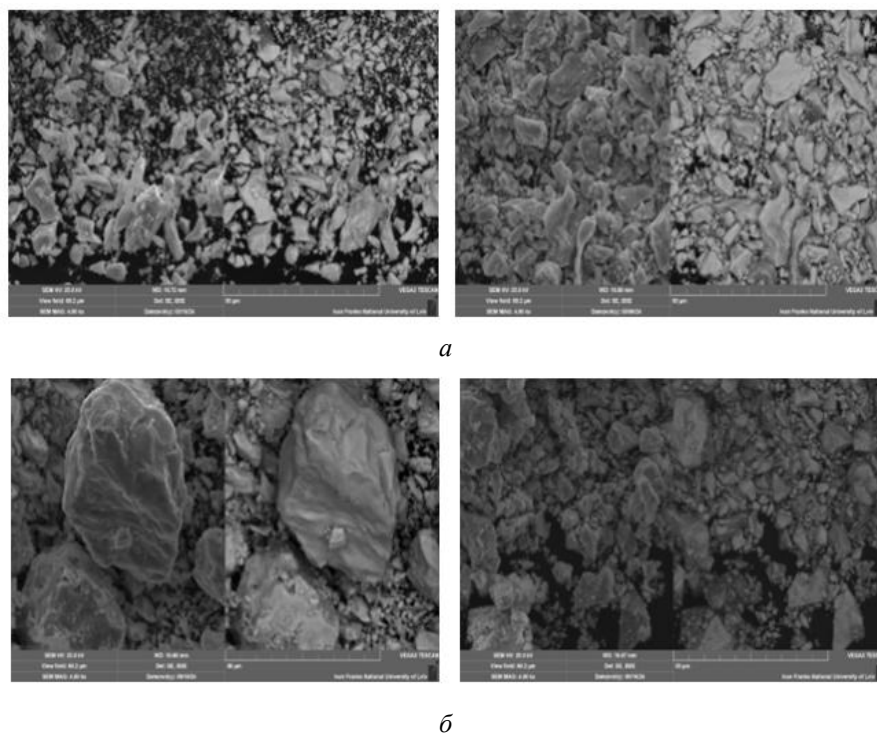


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхонь полікристалічних зразків: $Y_{2.4}Dy_{2.6}Ge_3$ (*a*) та $Y_{3.6}Sm_{1.4}Ge_3$ (*б*) до (ліворуч) та після літіювання (праворуч) за збільшення у 4000 разів
Fig. 2. SEM-images of polycrystalline samples $Y_{2.4}Dy_{2.6}Ge_3$ (*a*) and $Y_{3.6}Sm_{1.4}Ge_3$ (*b*) before lithiation (left) and after lithiation (right) for magnification of 4 000x

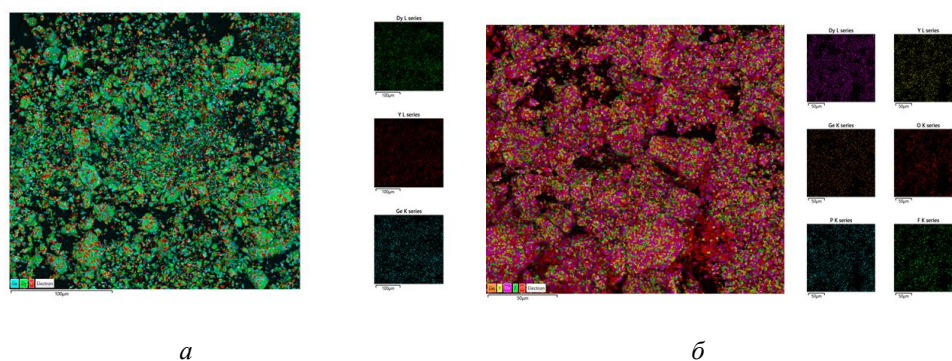


Рис. 3. Елементний розподіл (загальний та частковий) на поверхні зразка $Y_{2.4}Dy_{2.6}Ge_3$ до (*a*) та після (*б*) електрохімічного літіювання
Fig. 3. Elemental distribution integral and partial on the surface of $Y_{2.4}Dy_{2.6}Ge_3$ surface before (*a*) and after (*b*) electrochemical lithiation

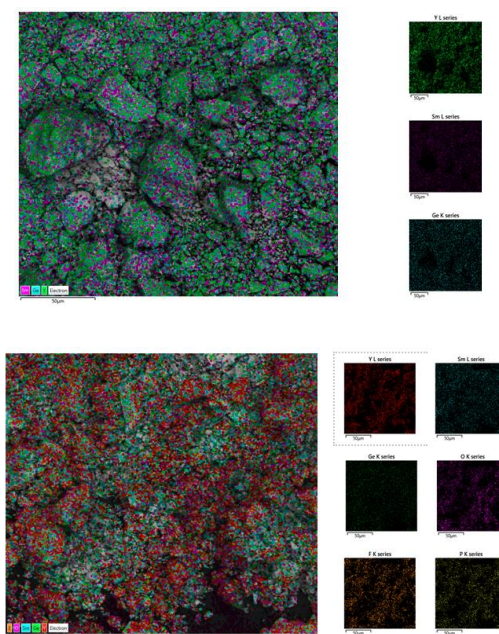


Рис. 4. Елементний розподіл (загальний та частковий) на поверхні зразка $Y_{3.6}Sm_{1.4}Ge_3$ до (а) та після (б) електрохімічного літіювання

Fig. 4. Elemental distribution on the surface of $Y_{3.6}Sm_{1.4}Ge_3$ surface before (a) and after (b) electrochemical lithiation

Варто зазначити, що отримані результати добре узгоджуються з рентгенівським фазовим аналізом та підтверджують дослідження виключно однофазних зразків зі стехіометрією 5 : 3 (однорідність розподілу елементів по усіх зернах). Після літіювання ми простежуємо на поверхні адсорбцію компонентів електроліту, зокрема О, F та Р. Вміст карбону свідомо вилучено з результатів аналізу як компонент з органічних розчинників через використання струмопровідної вуглецевої плівки як підкладки для нанесення полікристалічних зразків. Згідно з ЕДРС відносне співвідношення F/P є близьке до 6, що підтверджує адсорбцію саме $[PF_6]^-$ аніона без побічних процесів. Хімічний склад основної фази для обох зразків практично не змінився за винятком відносного зменшення вмісту германію на поверхні зерен на 1,9–2,6 ат. %. Таке зміщення складу показує, що процес часткового заміщення атомів германію на літій є слабше виражений, ніж безпосереднє заповнення октаедричних пустот літієм.

Двостадійність процесу літіювання демонструють зарядні криві (рис. 5), що мають характерний злам, різницю в значеннях потенціалів пояснено використанням різних РЗМ та їх співвідношення. Близькі значення електрохімічно активного літію (0,24 та 0,22 Li/ф.о. для $Y_{2.4}Dy_{2.6}Ge_3$ та $Y_{3.6}Sm_{1.4}Ge_3$, відповідно) добре корелюють з параметрами елементарних комірок досліджених твердих розчинів, які теж є близькими. Для ізоструктурних станідів [15, 16, 19], як електродних матеріалів, можна простежувати більш протяжні тверді розчини включення $R_5Sn_3Li_x$ завдяки набагато більшому розміру пустот для інтеркаляції літію.

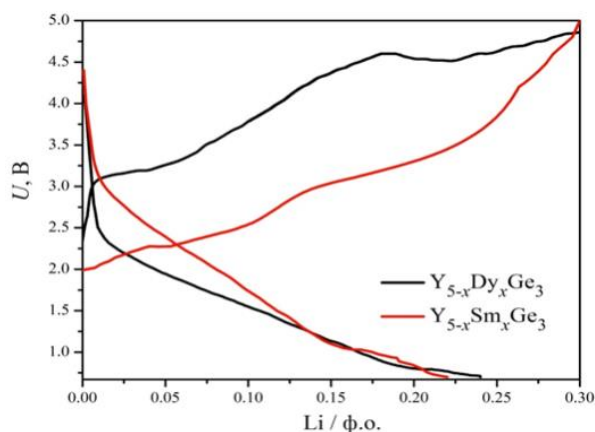


Рис. 5. Вибрані зарядна та розрядна криві для прототипів ХДЕЕ на основі сплавів $Y_{30}Dy_{32.5}Ge_{37.5}$ та $Y_{40}Sm_{22.5}Ge_{37.5}$
Fig. 5. Selected charge and discharge curves of prototypes of the batteries on the basis of the $Y_{30}Dy_{32.5}Ge_{37.5}$ and $Y_{40}Sm_{22.5}Ge_{37.5}$ alloys

4. Висновки

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та електрохімічної інтеркаляції досліджено процес електрохімічного літіювання фаз $Y_{5-x}Dy_xGe_3$ та $Y_{5-x}Sm_xGe_3$, що кристалізуються в структурному типі Mn_5Si_3 . Процес електрохімічної інтеркаляції літію складається з двох етапів: перший – включення Li в октаедричні пустоти (2b) з утворенням надструктур $Li_xY_{2.4}Dy_{2.6}Ge_3$ та $Li_xY_{3.6}Sm_{1.4}Ge_3$ і другий – часткове заміщення атомів Ge на Li з утворенням фаз $Y_{2.4}Dy_{2.6}Ge_{3-y}Li_{x+y}$ та $Li_{x+y}Y_{3.6}Sm_{1.4}Ge_{3-y}$, відповідно. Хімічний склад поверхні зерен (мольне співвідношення Y/R/Ge, R = Dy, Sm) практично не змінюється під час літіювання. Після інтеркаляції літію простежується збільшення пористості поверхні та часткова аморфізація матеріалів анода, що проявляється у значному розширенні профілю піків на порошкових дифрактограмах. Кількість деінтеркальованого літію становить 0,24 та 0,22 Li/ф.о. для $Y_{2.4}Dy_{2.6}Ge_3$ та $Y_{3.6}Sm_{1.4}Ge_3$, відповідно. Використання електрохімічної інтеркаляції літію є цікавим прикладним аспектом стосовно альтернативного методу одержання інтерметалічних сполук, модифікації поверхонь чи аморфізації матеріалів для каталізу. Такі процеси є досить схожі до процесів деструктивного гідрування-рекомбінації, що використовують для отримання магнітних наноматеріалів.

5. Подяка

Автори З. Шпирка, В. Кордан, Г. Дмитрів, В. Павлюк вдячні за фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Bodak O. I., Shpyrka Z. M., Mokra I. R. Peculiarities of the interaction of the components in the systems of two rare earth metals and germanium // J. Alloys Comp. 1997. Vol. 247. P. 217–222. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02589-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3).

2. Shpyrka Z., Kluziak K., Rożdżyńska-Kielbik B., Stetskiv A., Pavlyuk V. The isothermal section of the phase diagram of Sm–Dy–Ge ternary system at 873 K // *J. Phase Equilib. Diff.* 2018. Vol. 39, Iss. 6. P. 750–765.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0665-9>.
3. Staskevych Z. S., Goryn A. M., Shpyrka Z. M. The investigation of the physical properties of alloys of the ternary Y–Dy–Ge system // *Coll. Abst. X Ukr. Sci. conf. Students and graduate students “Chemical Karazin readings – 2018”*. 2018. P. 53 (in Ukrainian).
4. Shpyrk aZ., Staskevych Z., German N., Horyn A., Pavlyuk V., Gladyshevskii R. The system Y–Dy–Ge at 870 K // *Book Abs. XX Int. Sem. Phys. Chem. Solids* (June 10–13, 2018. Częstochowa, Poland, 2018. P. 77.
5. Melnyk T., Shpyrka Z. The investigation of the solid Gd–Tm–Ge system at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2011. Vol. 52. P. 3–13 (in Ukrainian).
6. Guk N., Shpyrka Z., Starodub P. The investigation of the Er–Tm–Ge system in the 0,5–1,0 at. part. of Ge region // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2009. Vol. 50. P. 18–27 (in Ukrainian).
7. Shpyrka Z., Drab L. The investigation of the solid solutions DyGe₂–RGe₂, R– Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm and Lu at 600 °C // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2008. Vol. 49. P. 98–102 (in Ukrainian).
8. Shpyrka Z., Cheh Yu., Yuziv O., German N., Pavlyuk V. X-ray investigation of alloys on the cross sections RGe₂–LuGe₂ (R – Pr, Nd) and SmGe₂–R’Ge₂ (R’ – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Vol. 60. P. 64–72.
DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.064> (in Ukrainian).
9. Z. Shpyrka, N. German. Phase equilibria in the quasibinary sections GdGe₂–RGe₂ (R=Ho, Lu) // *Coll. Abst. XVIII Int. Sem. Phys. And Chem. of Solids*. 2012. P. 54.
10. Shpyrka Z., German N., Pavlyuk V. The investigation of the GdGe₂–LuGe₂ systemat 870 K // *Visnyk Lviv Univ, Ser. Khim.* 2014. Vol. 55. P. 37–46 (in Ukrainian).
11. Vorotnyak V., Shpyrka Z., German N. The quasibinary sections GdGe₂–HoGe₂ at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Vol. 54. P. 45–51 (in Ukrainian).
12. Kravchuk O., Shpyrka Z., German N., Pavlyuk V. The investigation of the quazibinary crossection SmGe₂–LuGe₂ // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59, Iss. 1. P. 83–89. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.083> (in Ukrainian).
13. Besenhard J. O. *Handbook of battery materials*. Wiley–VCH, Weinheim. 1999.
14. Vincent C. A., Scrosati B. *Modern batteries an introduction to electrochemical power sources*: 2nd edn. Arnold. London, 1997.
15. Stetskiv A., Kordan V., Tarasiuk I. et al. Structural peculiarities and electrochemical properties of R₅M₃ (R = La, Gd; M = Ge, Sn) doped by lithium // *Chem. Met. Alloys*. 2014. Vol. 7. P. 106–111.
16. Balińska A., Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V. Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr₅Sn₃ // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19(8). P. 2481–2490. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2895-7>.
17. Stetskiv A., Kordan V., Kowalczyk G., Rożyńska-Kielbik B. Electrochemical lithiation and magnesiation of R₅Sn₃ (R = Y, Gd) alloys // *Coll. Abstr. XV Scientific Conference “Lviv chemical reading–2015”*. Lviv, 2015. P. 233 (in Ukrainian).
18. Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V. Electrochemical lithiation of Zr₅Sn₃ and Zr₅NiSn₃·_xMg_x phases // *Coll. Abstr. XV Ukrainian Scientific Conference “Lviv chemical reading–2015”*. Lviv, 2015. P. 225 (in Ukrainian).

19. Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A., Pavlyuk V. Lithiation and magnesiation of $R_5\text{Sn}_3$ ($R = \text{Y}$ and Gd) alloys // *Intermetallics*. 2016. Vol. 70. P. 53–60.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.004>.
20. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. Berlin, 1999.
21. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographical calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
22. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>

ELECTROCHEMICAL LITHIATION OF THE $\text{Y}_{5-x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3$ AND $\text{Y}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3$ PHASES

Z. Shpyrka*, A. Krasitska, V. Kordan, N. German, G. Dmytriv, V. Pavlyuk

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

The phases $\text{Y}_{5-x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3$ ($\text{Y}_{2.4}\text{Dy}_{2.6}\text{Ge}_3$) and $\text{Y}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3$ ($\text{Y}_{3.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Ge}_3$) with Mn_5Si_3 -type of structure were investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy as anode materials for Li-ion battery prototype. The ingot samples ($\text{Y}_{30}\text{Dy}_{32.5}\text{Ge}_{37.5}$ and $\text{Y}_{40}\text{Sm}_{22.5}\text{Ge}_{37.5}$) of alloys were synthesized by arc-melting of pure components under purified argon atmosphere with the further annealing of the alloys at 600 °C for 720 h in evacuated silica tubes. Electrochemical lithiation of the phases were carried out in the two-electrode “Swagelok-cell” prototype of the batteries. As cathode (during of discharging) we used powder of rhombohedral LiCoO_2 (structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$). An electrolyte for battery consisted of 1 M $\text{Li}[\text{PF}_6]$ solution in hemixture of aprotic solvents. The process of lithiation consists of two stages: inclusion of Li-atoms in the vacant octahedral voids (2b) of structure and further partial substitution of Sn-atoms by lithium. After electrochemical insertion of Li we obtained the solid solutions $\text{Li}_{x+y}\text{Y}_{2.4}\text{Dy}_{2.6}\text{Ge}_{3-y}$ and $\text{Li}_{x+y}\text{Y}_{3.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Ge}_{3-y}$ with increased unit cell parameters: $a = 8.4430(3) \rightarrow 8.4322(3)$ Å, $c = 6.3418(3) \rightarrow 6.3450(3)$ Å, $V = 391.50 \rightarrow 391.71$ Å³ (for Dy-containing electrode) and $a = 8.4586(1) \rightarrow 8.4690(6)$ Å, $c = 6.3405(2) \rightarrow 6.351(1)$ Å, $V = 392.99 \rightarrow 395$ Å³ (for Sm-containing electrode). During of the Li-insertion in the octahedral voids, the Mn_5Si_3 -type structure is transformed into the superstructure of Hf_5CuSn_3 -type. Electrodes based on the $\text{Y}_{2.4}\text{Dy}_{2.6}\text{Ge}_3$ and $\text{Y}_{3.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Ge}_3$ during discharge showed 0.24 and 0.22 Li per formula unit, accordingly. The value of electrochemically active lithium content correlates well with the results of electrochemical measurements of Sn-containing phases with Mn_5Si_3 -type structure. Electrochemical processes lead to the expansion of the profile of diffraction peaks on X-ray powder patterns, grinding and amorphization of grains and the change the morphology of the surface. The composition of the grains after lithiation practically did not change, with the exception of a slight decrease in the germanium content up to 1.9–2.6 at. %, that explains the processes of partial replacement of germanium atoms by lithium.

Keywords: intermetallic compound, solid solutions, electrochemical lithiation, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024
Прийнята до друку 21.01.2025