

УДК 546.302+544.653.1+621.355

Стецьків І.А., асп.; Кордан В.М., к.х.н., н.с.;
Тарасюк І.І., к.х.н., н.с.; Павлюк В.В., д.х.н., проф.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ ФАЗ $\text{Tb}_2\text{Co}_{17-x-y}\text{Sb}_x\text{Li}_y$ ТА $\text{Tb}_2\text{Co}_{17-x-y}\text{Al}_x\text{Mg}_y$

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: ira.stetskiv95@gmail.com

Вступ

Постійний розвиток науки і техніки спричиняє збільшення попиту на хімічні джерела електричної енергії (ХДЕЕ) багаторазової дії. Металогідридні акумулятори володіють характеристиками, які роблять їх одними з найбільш багатобічних джерел струму не лише для портативної техніки, але і для транспортних засобів, радіо- та авіатехніки, зокрема, високою сорбційною здатністю до зворотнього поглинання водню, помірним тиском і температурою процесів сорбції-десорбції водню та стабільністю до циклювання. Найкращі гідрогенсорбційні властивості характерні для фаз Лавеса AB_2 та сполук складів AB_3 , AB_5 , A_2B_{17} , де A – рідкісноземельний метал (РЗМ) або їхня суміш, більш відома як мішметал (mischmetal), B – перехідний елемент [1]. Структурний тип (СТ) $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (символ Пірсона (СП) $hP38$, просторова група (ПГ) $R\bar{6}_3/mmc$) є похідною структури CaCu_5 (СП $hP6$, ПГ $R\bar{6}/mmm$) і утворюється шляхом потроєння комірки із заміною одного великого атома РЗМ на два менших атоми перехідного металу.

У літературі наявні відомості про успішне електрохімічне гідрування сплавів на основі РЗМ та $3d$ -перехідних металів (Fe, Co, Ni), що належать до структурних типів $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ і $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (СП $hR57$, ПГ $R\bar{3}m$) з гексагональною та ромбоєдричною сингонією або змішаної фази обох структур. Наприклад, сполуки торію за температури 40°C утворюють гідриди з різною стабільністю та кількістю поглинутого водню в залежності від СТ, до якого вони належать: з нікелем поглинається до 18 мл

газоподібного водню на 1 г сплаву і утворюється стабільний $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}\text{H}_2$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$), тоді як із залізом може поглинутися до 5 мл H_2 з утворенням $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{1,3}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$), для $\text{Th}_2\text{Co}_{17}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) вміст абсорбованого водню не перевищує 0,05 ат. % H на формульну одиницю [2]. Гідрид $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{H}_5$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) утворюється за температури 300°C та під тиском 12 атм, ізоструктурна сполука $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ за умов експерименту абсорбує значно менше водню [3]. За температури близько 200°C і значеннях тиску 3–5 атм можна отримати гідриди складу $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4,7}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$), $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5,7}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) та $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5,8}$ (змішана фаза) [4]. Автори [5] відзначають, що сполуки з ромбоєдричною структурою поглинають більше дейтерію ($\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_{4,8}$ та $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_{4,8}$), ніж з гексагональною ($\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_{3,6}$). Гідриди $\text{Dy}_2\text{Co}_{17}\text{H}_{3,4}$ і $\text{Dy}_2\text{Ni}_{17}\text{H}_{3,5}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) були отримані під тиском водню 5 МПа після попередньої активації вихідних інтерметалідів за 550°C протягом 30 хв; ізоструктурні сполуки, леговані карбоном, поглинають меншу кількість водню [6]. Високий вміст абсорбованого водню мають сплави $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_4$, $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4,2}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) [7], $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ [8] і $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ [9] (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$). Фаза Y_2Fe_{17} (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) може поглинути до 5,5 H/ф.о. [10]. Бінарні сполуки $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ та $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) утворюють гідриди $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4,5}$ та $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4,5}$, відповідно [11]. Легування останньої призводить до зменшення кількості поглинутого водню. Наприклад, при частковому заміщенні заліза рутенієм ($\text{Lu}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Ru}_{0,5}\text{H}_{0,6}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) [12]) або зі збільшенням вмісту силіцію – $\text{Lu}_2\text{Fe}_{16}\text{SiH}_{1,58}$ та $\text{Lu}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_2\text{H}_{1,04}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) [13].

Щодо фаз, де РЗМ = Tb, то при електрохімічному гідруванні інтерметалід Tb_2Ni_{17} поглинав приблизно 0,55 Н/ф.о., $TbNi_{16}Sn \sim 0,63$ Н/ф.о., а $Tb_2Ni_{15,5}Mg_{1,5}$ – близько 1,14 Н/ф.о (усі – СТ Th_2Ni_{17}) [14]. У роботі [15] досліджено електрохімічне гідрування фаз $Tb_2Ni_{17-x}M_x$, $x \approx 1$ ($M = Li, Mg, Al, Ge, Sn, Sb, Bi, Co$) (усі – СТ Th_2Ni_{17}), найбільша кількість водню деінтеркалюється у гідридах $Tb_2Ni_{16,2}Bi_{0,8}H_{1,46}$, $Tb_2Ni_{15,5}Mg_{1,5}H_{1,37}$, $Tb_2Ni_{15,5}Li_{1,5}H_{1,43}$, $Tb_2Ni_{16}Li_{0,4}Mg_{0,6}H_{1,46}$, $Tb_2Ni_{15,6}Li_{0,6}Mg_{0,8}H_{1,5}$. У цій роботі описано синтез легованих похідних бінарного інтерметаліду тербію з кобальтом, їхню кристалічну структуру і електрохімічні властивості при використанні їх у ролі анодних матеріалів у прототипах нікель металогідридних акумуляторів.

Експериментальна частина

Зразки, масою 1 г, виготовляли з металів високої чистоти: тербій (Tb) – 99,99 мас. %, кобальт (Co) – 99,99 мас. %, стибій (Sb) – 99,99 мас. %, алюміній (Al) – 99,99 мас. %, літій (Li) – 99,8 мас. %, магній (Mg) – 99,9 мас. %. Шихту з наважок чистих компонентів (точність зважування $\pm 0,001$ г) сплавили в електродуговій печі в атмосфері аргону на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода. Як гетер використовували губчатий титан. Для гомогенізації зразки переплавили декілька разів, перевертаючи сплав. Хімічно активні елементи (Li та Mg), які входили до складу сплавів, додавали в надлишку 5 мас. %. Втрати при плавлі не перевищували 2 мас. %, відповідно, склад сплаву приймали рівним складу шихти. Контроль гомогенності і рівноважності зразків здійснювали рентгенографічно та за допомогою спектральних методів.

Фазовий аналіз проводили використовуючи масиви рентгенівських дифракційних даних, одержаних на порошковому дифрактометрі ДРОН-2,0М (Fe K_α -випромінювання). Визначення елементного складу зразків здійснювали методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФС) з використанням аналізатора ElvaX Pro. Оскільки зразки містили легкі елементи Mg та Al, сканування проводили в атмосфері потоку чистого гелію.

Літій рентгенівськими спектральними методами кількісно визначити неможливо. Для визначення кількісного і якісного складу сплавів використовували також методи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU та аналізатор Oxford Instruments AZtec ONE з детектором X-Max^N20).

Електрохімічне гідрування проводили у двохелектродних прототипах ХДЕЕ Swagelok cell. Як електроліт використовували 6М розчин калій гідроксиду. Катод – змочена електролітом суміш свіжовиготовленого нікель(II) гідроксиду та графіту (90 та 10 мас. %, відповідно). Графіт додавали з метою підвищення провідності активної маси. Анод – синтезований сплав, зважений та подрібнений (0,3-0,5 г), змішаний у вигляді порошку з електролітом до однорідної маси, якою заповнювали простір анодної частини ХДЕЕ. У зібраному вигляді анод і катод розділяли сепаратором з пресованої целюлози, змоченим у розчині електроліту. Електрохімічне гідрування-дегідрування проводили на двоканальному гальваностаті MTEch G410-2 [16] у гальваностатичному режимі. Процеси заряду і розряду відбувалися за густини струму 1,0 мА/см², загальна кількість циклів заряджання (гідрування)/розряджання (дегідрування) рівна 50.

Результати та їх обговорення

Елементний склад зразків $Tb_2Co_{16,5}Sb_{0,2}Li_{0,3}$ і $Tb_2Co_{16}Al_{0,5}Mg_{0,5}$ до гідрування ($Tb_{15,2}Co_{81,5}Sb_{3,3}$ і $Tb_{13,6}Co_{79,5}Mg_{3,6}Al_{3,3}$) та після нього ($Tb_{13,1}Co_{82,5}Sb_{4,4}$ і $Tb_{13,2}Co_{79,7}Mg_{3,7}Al_{3,4}$) визначили методом РФС (рис. 1). Поява характеристичних піків калію на рентгенофлуоресцентному спектрі зразків після гідрування пов'язана з адсорбцією електроліту (розчин КОН) на поверхні зерен анодного матеріалу. Інтегральний склад зразків після гідрування поданий без вмісту калію та кисню. Протравлення поверхні зерен електрода концентрованим розчином луку призводить до незначного зменшення вмісту тербію на поверхні зразків.

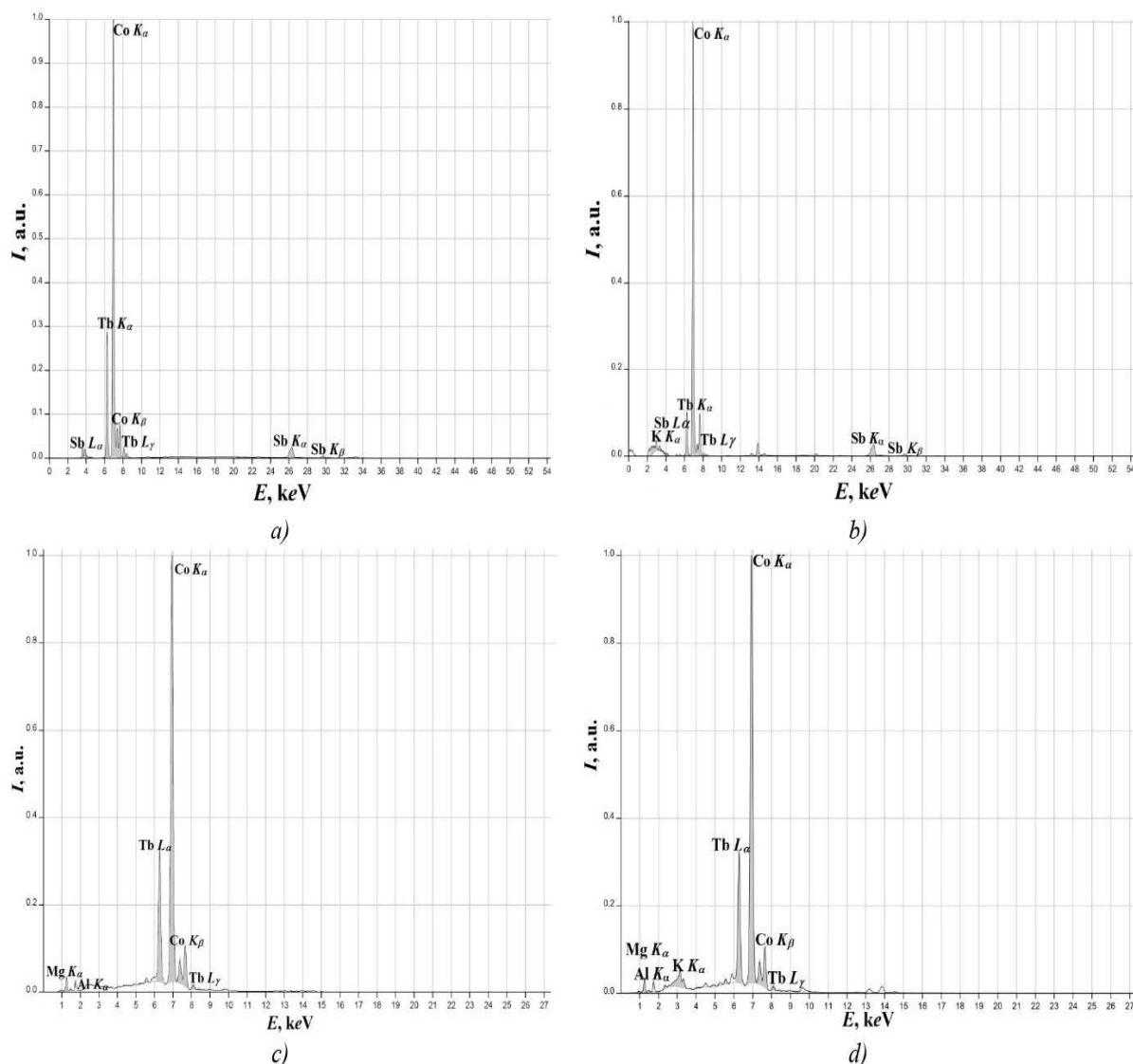


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентні спектри зразків $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}$ і $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$ до гідрування (а і с) та після (b і d).

Фазовий аналіз дифрактограм обох зразків до та після електрохімічного гідрування показав, що вони містять гексагональні фази зі стехіометрією 2:17. У сплаві $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}$ знайдено лише фазу зі структурою типу Th_2Ni_{17} з параметрами елементарної комірки $a = 8,3530(5)$, $c = 8,1008(7)$ Å, $V = 489,49(6)$ Å³. У зразку $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$ крім основної фази зі СТ Th_2Ni_{17} ($a = 8,404(2)$, $c = 8,121(2)$ Å, $V = 496,7(2)$ Å³) виявлено існування ще однієї гексагональної фази з подібною кристалічною структурою. Параметри комірки побічної фази $TbCo_{5-x}Mg_xAl_y$

становлять: $a = 4,9454(4)$, $c = 3,9891(5)$ Å, $V = 84,49(1)$ Å³. Результати рентгенівського фазового аналізу зразка $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$ повністю узгоджуються з результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 2): загальний склад – $Tb_{12.8}Co_{80.5}Mg_{3.8}Al_{2.9}$; основна фаза – $Tb_{11.1}Co_{80.8}Mg_{4.3}Al_{3.8}$; світлі плями (побічна фаза) – $Tb_{17.5}Co_{77.6}Mg_{2.8}Al_{2.1}$; темні плями – оксиди $\sim Tb_2O_3 + Co$.

Під час дослідження ефективності електрохімічного гідрування обидва сплави як електродні матеріали проявили корозійну стійкість у розчині електроліту. Електрод на

основі $Tb_2Co_{16,5}Sb_{0,2}Li_{0,3}$ за рахунок активного процесу гідрування/дегідрування зазнає значної аморфізації. Гідрогенсорбційні властивості залишаються прийнятними попри часткову втрату кристалічності. Зарядні криві показані на рис. 3а, розрядні – на рис. 3б. На рисунках біля заряд-розрядних кривих зазначений порядковий номер циклу. Починаючи з 30 циклу бачимо утворення проміжних фаз (пасивуючих плівок) на зернах електроду, які в подальшому призводять до руйнування кристалічності матеріалу, що добре видно на дифрактограмі

на рис. 4. Завдяки добрій корозійній стійкості електроду простежуємо лише окиснення поверхні зерен та невелике зміщення складу. Параметри комірки після гідрування зростають, що вказує на включення атомів Гідрогену у структуру, та становлять: $a = 8,379(2)$, $c = 8,122(2)$ Å, $V = 493,8(2)$ Å³. Кількість деінтеркальованого Гідрогену за умов дослідження становить приблизно 0,40 Н/ф.о. Кулонівська ефективність на десятому циклі рівна 81,3 %, а на двадцятому циклі становить 90,2 %.

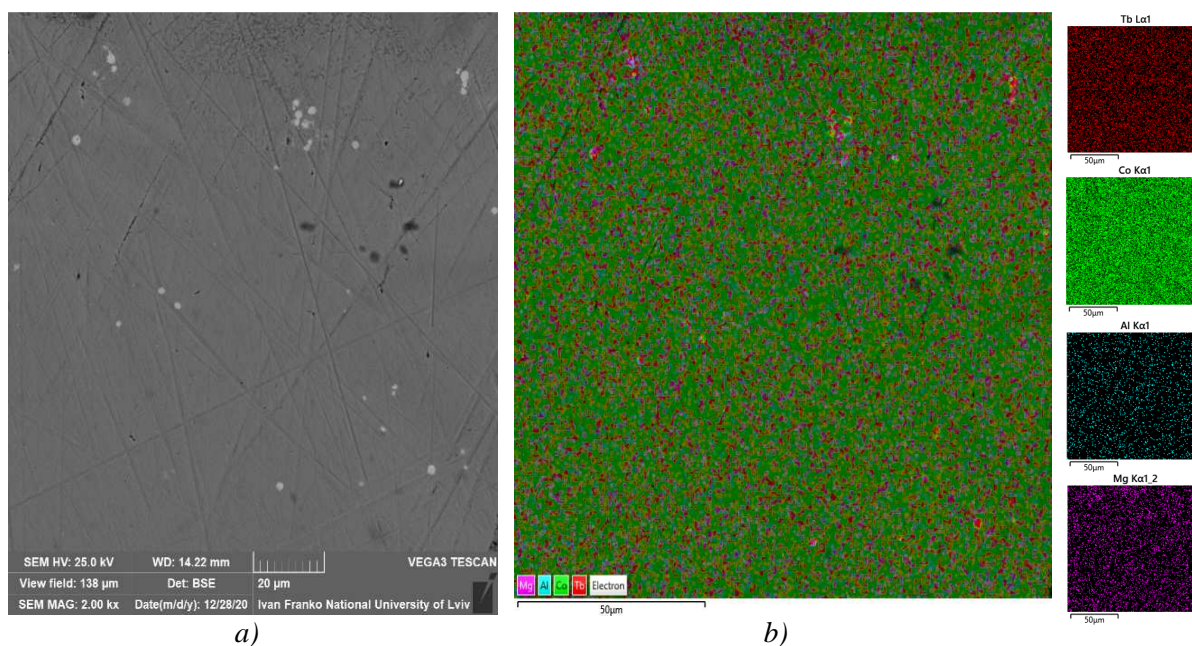


Рис. 2. СЕМ-зображення (а) та розподіл елементів по поверхні (б) сплаву $Tb_2Co_{16}Al_{0,5}Mg_{0,5}$.

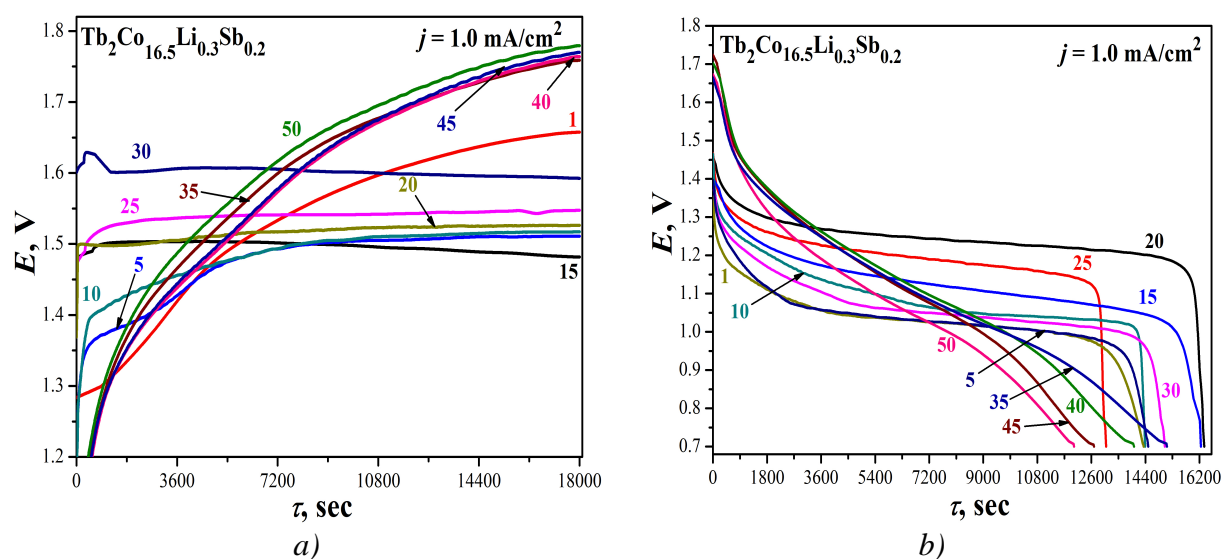


Рис. 3. Вибрані зарядні (а) та розрядні (б) криві для нікель-металогідридного ХДЕЕ з електродом на основі $Tb_2Co_{16,5}Li_{0,3}Sb_{0,2}$.

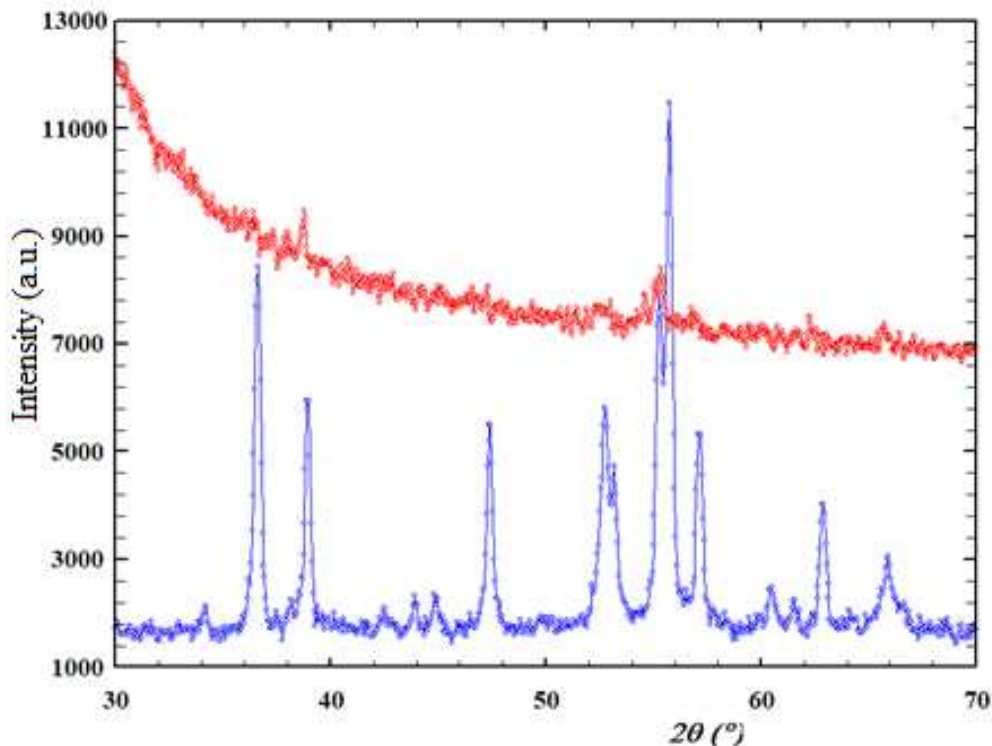


Рис. 4. Дифрактограми зразків $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}$ (знизу) і $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}H_x$ (вгорі).

ХДЕЕ з електродом на основі $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$ демонструє добру відтворюваність та кулонівську ефективність. Кількість деінтеркальованого Гідрогену за умов дослідження (час заряджання акумулятора – 18 000 с) становить приблизно 0,44 Н/ф.о. Кулонівська ефективність на десятому циклі становить 95,5 %, а на двадцятому – 93,4 %. Зі збільшенням порядку циклу через процеси аморфізації, аналогічно як для Li,Sb-вмісного електрода, зростає напруга плато заряджання та спостерігається невелике зменшення ємнісного параметра τ . Вибрані зарядні та розрядні криві для ХДЕЕ з Mg,Al-вмісним електродом представлені на рис. 5. Варто зазначити, що активація цього матеріалу була не такою тривалою, як для попереднього зразка.

Порівнюючи два ХДЕЕ з електродами на основі $TbCo_5$, леговані одночасно

s-металом (Li чи Mg) та *p*-елементом (Al чи Sb), простежуємо подібну електрохімічну поведінку та близькі значення електрохімічних параметрів. Вибір саме таких легуючих компонентів узгоджується із методикою хімічного тюнінгу, де один легуючий компонент (Li чи Mg) посилює корозійну стійкість сплаву, а інший (Al чи Sb) покращує гідрогенсорбційні властивості. Подібний ефект ми простежували при одночасному легуванні бінарного інтерметаліда $SmNi_5$ індієм та оловом [17]. Концепція мультикомпонентного легування добре показана на прикладі високоентропійних сплавів, що демонструють синергетичний ефект та сьогодні є потенційними матеріалами не лише в машинобудуванні, але й у промисловості та електроніці.

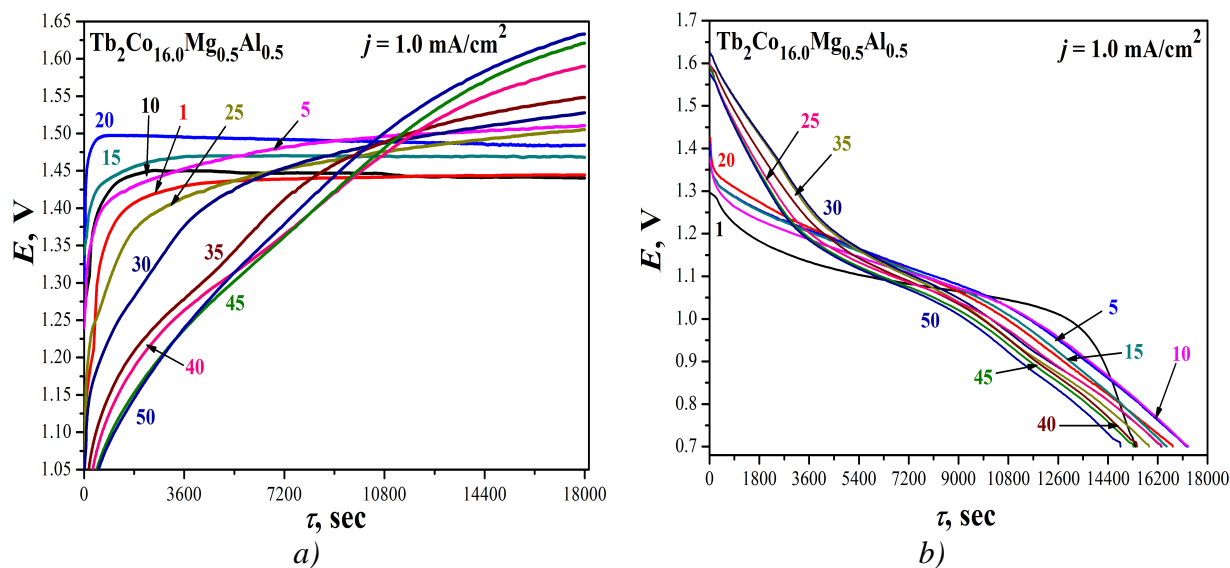


Рис. 5. Вибрані зарядні (а) та розрядні (б) криві для нікель-металогідридного ХДЕЕ з електродом на основі $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$.

Висновки

Методом електродугового плавлення синтезовано сплави $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}$ і $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$. Методами РФС, ЕДРС і РФА встановлено існування твердих розчинів з параметрами комірки $a = 8,3530(5)$, $c = 8,1008(7)$ Å та $a = 8,404(2)$, $c = 8,121(2)$ Å, відповідно, які належать до СТ Th_2Ni_{17} . Під час електрохімічного гідрування атоми Гідрогену включаються у структуру фаз, що призводить до ізотропного збільшення параметрів комірок. За умов експерименту склад гідридів становить $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}H_{0.40}$ і $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}H_{0.44}$. Обидва сплави у ролі анодних матеріалів демонструють корозійну стабільність та добре значення кулонівської ефективності, хоча зі збільшенням числа циклів посилюється аморфізація електродів. Інтегральний склад зразків після гідрування зміщується за рахунок невеликого зменшення вмісту тербію.

Список використаних джерел

- Schlapbach L. (ed.). Hydrogen in Intermetallic Compounds. Berlin: Springer. 1988, 350. Doi: 10.1007/3-540-18333-7.
- Buschow K.H.J., Van Mal H.H., Miedema A.R. Hydrogen absorption in intermetallic compounds of thorium. *J. Less-Common Met.* 1975, 42(2), 163–178. Doi: 10.1016/0022-5088(75)90002-8.

- Evans J., King C.E., Harris, I.R. The hydrogenation behaviour of the phases Sm_2Co_{17} and Pr_2Co_{17} . *J. Mater. Sci.* 1985, 20, 817–820. Doi: 10.1007/BF00585720.
- Shen N.X., Zhang, Y.D., Budnick J.I., Hines W.A., Binniger U. Nuclear magnetic resonance study of R_2Fe_{17} ($R=Y, Sm, \text{ and } Gd$) hydrides. *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 5530–5532. Doi: 10.1063/1.361842.
- 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 ($R \equiv Ce, Nd$ and Ho). *J. Less-Common Met.* 1990, 162(2), 273–284. Doi: 10.1016/0022-5088(90)90343-1.
- Levytskyy V., Babizhetskyy V., Myakush O., Kotur B., Koval'chuk I. Crystal structure and hydrogenation properties of the hexagonal Dy_2M_{17} and $Dy_2M_{17}C_x$ ($M = Fe, Co, Ni; x < 0.5$) compounds. *Chem. Met. Alloys.* 2014, 7(1/2), 26–31. Doi: 10.30970/cma7.0264.
- Skipov A.V., Isnard O., Mushnikov N., Terentev P., Gaviko V.S., Udovic T.J. Hydrogen dynamics in the hexagonal $Ho_2Fe_{17}H_4$ and $Y_2Fe_{17}H_{4.2}$: Inelastic and quasielastic neutron scattering studies. *J. Alloys Compd.* 2017, 720, 277–283. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.300.
- Mamontov E., Udovic T.J., Isnard O., Rush J. Neutron scattering study of hydrogen dynamics in $Pr_2Fe_{17}H_5$. *Phys. Rev. B.* 2004, 70(21), 214305. Doi: 10.1103/PhysRevB.70.214305.
- Skipov A., Mushnikov N., Terentev P., Gaviko V., Udovic T., Rush J. Hydrogen dynamics in $Ce_2Fe_{17}H_5$: Inelastic and quasielastic neutron scattering studies. *J. Phys. Condens. Matter.* 2011, 23, 405402. Doi: 10.1088/0953-8984/23/40/405402.

10. Nikitin S.A., Ovtchenkov E.A., Salamova A.A., Verbetsky V.N. Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on the magnetocrystalline anisotropy of Y_2Fe_{17} . *J. Alloys Compd.* 1997, 260(1-2), 5–6. Doi: 10.1016/S0925-8388(97)00139-4.
11. Nikitin S., Tereshina I., Tereshina E., Suski W., Drulis H. The effect of hydrogen on the magnetocrystalline anisotropy of R_2Fe_{17} and $R(Fe, Ti)_{12}$ ($R = Dy, Lu$) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008, 451(1-2), 477–480. Doi: 10.1016/j.jallcom.2007.04.106.
12. Tereshina E.A., Andreev A.V., Kamarad J., Drulis H. Magnetism of Lu_2Fe_{17} : The effects of Ru substitution, hydrogenation and external pressure. *J. Alloys Compd.* 2010, 492(1-2), 1–7. Doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.102.
13. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Louchev D.O., Tereshina E.A., Andreev A.V., Drulis H. Effect of hydrogenation on magnetic ordering temperature in $Lu_2(Fe, Si)_{17}$ compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 300(1), e497–e499. Doi: 10.1016/j.jmmm.2005.10.202.
14. 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, 9(3/4), 153–157. Doi: 10.30970/cma9.0346.
15. 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, 10(2), 61–68. Doi: 10.30970/cma10.0355.
16. MTEch [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
17. 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: 10.30970/cma12.0396.

Стаття надійшла до редакції: 14.10.2021 р.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF $Tb_2Co_{17-x-y}Sb_xLi_y$ AND $Tb_2Co_{17-x-y}Al_xMg_y$ PHASES

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

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya St., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: ira.stetskiv95@gmail.com

Metal hydride batteries have a high sorption ability to the reverse hydrogen absorption, moderate pressure and temperature of the processes of hydrogen sorption-desorption and stability to cycling. We synthesized doped derivatives of binary intermetallic compound consisting terbium with cobalt to establish electrochemical properties when using them as anode materials in prototypes of nickel metal hydride batteries.

The samples were made of high purity metals in an electric arc furnace in an argon atmosphere. Phase analysis was performed using X-ray diffraction data obtained on the DRON-2.0M powder diffractometer (Fe K_{α} -radiation). Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) were used to determine the quantitative and qualitative composition of the alloys. Electrochemical hydrogenation was performed in Swagelok cell two-electrode prototypes of chemical sources of electric current on a two-channel MTEch G410-2 galvanostat in galvanostatic mode at a current density of 1.0 mA/cm^2 .

The elemental composition of the $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}$ and $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$ samples before and after hydrogenation was determined by the XRF method, a slight decrease in the content of terbium on the surface was found. Phase analysis of diffractograms of both samples before and after electrochemical hydrogenation showed that they contain hexagonal phases with a stoichiometry of 2:17. Only a phase with a structure of the Th_2Ni_{17} type was found in the $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}$ alloy. In the $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$ sample, in addition to the main phase with Th_2Ni_{17} structure, the existence of another hexagonal phase with a similar crystal structure ($TbCo_{5-x-y}Mg_xAl_y$) was detected. The results of X-ray diffraction of the $Tb_2Co_{16}Al_{0.5}Mg_{0.5}$ sample are fully consistent with the results of EDX analysis.

The $Tb_2Co_{16.5}Sb_{0.2}Li_{0.3}$ -based electrode undergoes significant amorphization due to the active hydrogenation/dehydrogenation process, but the hydrogen absorption properties remain acceptable.

The cell parameters after hydrogenation increase, which indicates the inclusion of hydrogen atoms into the structure. The amount of deintercalated Hydrogen under experimental conditions is approximately 0.40 H/f.u. The Coulomb efficiency on the 10th cycle is equal to 81.3%, and on the 20th cycle is 90.2%. The Ni-MH battery prototype with the Tb₂Co₁₆Al_{0.5}Mg_{0.5}-based electrode demonstrates good reproducibility and Coulomb efficiency. The amount of deintercalated Hydrogen under experimental conditions is approximately 0.44 H/f.u. The Coulomb efficiency on the 10th cycle is 95.5%, and on the 20th is equal to 93.4%. Due to the amorphization processes as the number of cycles increases, the charging plateau voltage increases and a small decrease in the capacitive parameter τ is observed similarly to the Li,Sb-containing electrode. As electrode materials both alloys showed corrosion resistance in the electrolyte solution.

Keywords: terbium; cobalt; solid solutions; crystal structure; electrochemical hydrogenation; anode materials.

References

- Schlapbach L. (ed.). Hydrogen in Intermetallic Compounds. Berlin: Springer. 1988, 350. Doi: 10.1007/3-540-18333-7.
- Buschow K.H.J, Van Mal H.H, Miedema A.R. Hydrogen absorption in intermetallic compounds of thorium. *J. Less-Common Met.* 1975, 42(2), 163–178. Doi: 10.1016/0022-5088(75)90002-8.
- Evans J., King C.E., Harris, I.R. The hydrogenation behaviour of the phases Sm₂Co₁₇ and Pr₂Co₁₇. *J. Mater. Sci.* 1985, 20, 817–820. Doi: 10.1007/BF00585720.
- Shen N.X., Zhang, Y.D., Budnick J.I., Hines W.A., Binniger U. Nuclear magnetic resonance study of R₂Fe₁₇ (R=Y, Sm, and Gd) hydrides. *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 5530–5532. Doi: 10.1063/1.361842.
- Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J.L., Fruchart D., Stergiou A. Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of the R₂Fe₁₇H_x(D_x) ternary compounds (R ≡ Ce, Nd and Ho). *J. Less-Common Met.* 1990, 162(2), 273–284. Doi: 10.1016/0022-5088(90)90343-1.
- Levytskyy V., Babizhetskyy V., Myakush O., Kotur B., Koval'chuk I. Crystal structure and hydrogenation properties of the hexagonal Dy₂M₁₇ and Dy₂M₁₇C_x (M = Fe, Co, Ni; x < 0.5) compounds. *Chem. Met. Alloys.* 2014, 7(1/2), 26–31. Doi: 10.30970/cma7.0264.
- Skipov A.V., Isnard O., Mushnikov N., Terentev P., Gaviko V.S., Udovic T.J. Hydrogen dynamics in the hexagonal Ho₂Fe₁₇H₄ and Y₂Fe₁₇H_{4.2}: Inelastic and quasielastic neutron scattering studies. *J. Alloys Compd.* 2017, 720, 277–283. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.300.
- Mamontov E., Udovic T.J., Isnard O., Rush J. Neutron scattering study of hydrogen dynamics in Pr₂Fe₁₇H₅. *Phys. Rev. B.* 2004, 70(21), 214305. Doi: 10.1103/PhysRevB.70.214305.
- Skipov A., Mushnikov N., Terentev P., Gaviko V., Udovic T., Rush J. Hydrogen dynamics in Ce₂Fe₁₇H₅: Inelastic and quasielastic neutron scattering studies. *J. Phys. Condens. Matter.* 2011, 23, 405402. Doi: 10.1088/0953-8984/23/40/405402.
- Nikitin S.A., Ovtchenkov E.A., Salamova A.A., Verbetsky V.N. Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on the magnetocrystalline anisotropy of Y₂Fe₁₇. *J. Alloys Compd.* 1997, 260(1-2), 5–6. Doi: 10.1016/S0925-8388(97)00139-4.
- Nikitin S., Tereshina I., Tereshina E., Suski W., Drulis H. The effect of hydrogen on the magnetocrystalline anisotropy of R₂Fe₁₇ and R(Fe, Ti)₁₂ (R = Dy, Lu) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008, 451(1-2), 477–480. Doi: 10.1016/j.jallcom.2007.04.106.
- Tereshina E.A., Andreev A.V., Kamarad J., Drulis H. Magnetism of Lu₂Fe₁₇: The effects of Ru substitution, hydrogenation and external pressure. *J. Alloys Compd.* 2010, 492(1-2), 1–7. Doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.102.
- Tereshina I.S., Nikitin S.A., Louchev D.O., Tereshina E.A., Andreev A.V., Drulis H. Effect of hydrogenation on magnetic ordering temperature in Lu₂(Fe,Si)₁₇ compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 300(1), e497–e499. Doi: 10.1016/j.jmmm.2005.10.202.
- Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V., Nytko V., Serkiz R. Electrochemical hydrogenation of Tb₂Ni_{17-x}M_x (M = Mg, Sn) phases. *Chem. Met. Alloys.* 2016, 9(3/4), 153–157. Doi: 10.30970/cma9.0346.
- Kordan V., Nytko V., Kowalczyk G., Balinska A., Zelinska O., Serkiz R., Pavlyuk V. Influence of doping elements on the electrochemical hydrogenation efficiency of Tb₂Ni₁₇-based phases. *Chem. Met. Alloys.* 2017, 10(2), 61–68. Doi: 10.30970/cma10.0355.
- MTech [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
- Kordan V., Tarasiuk I., Stetskiy I., Serkiz R., Pavlyuk V. Electrochemical hydrogenation of solid solutions based on the intermetallic compound SmNi₅. *Chem. Met. Alloys.* 2019, 12(3/4), 77–87. Doi: 10.30970/cma12.0396.