

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

Синтез, кристалічна структура та фізичні властивості твердого розчину $TbCo_{4,5}Si_xLi_{0,5-x}$

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, ira.stetskiy95@gmail.com

Методом електродугового плавлення синтезовано сплави з області існування твердого розчину $TbCo_{4,5}Si_xLi_{0,5-x}$. За допомогою скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено кількісний і якісний склад сплавів та порошоків електродних матеріалів. Співвідношення Tb/Co/Si у зразках підтверджено рентгенофлуоресцентною спектроскопією. Зміну параметрів комірки у межах твердого розчину встановлено за результатами рентгенівської порошкової дифракції ($TbCo_{4,5}Si_xLi_{0,5-x}$, $x = 0,1 - 0,4$; $a = 4,9518(5) - 4,9324(3)$, $c = 3,9727(4) - 3,9746(3)$ Å). Кристалічну структуру твердого розчину визначено методом Рітвельда (структурний тип $CaCu_5$, просторова група $R\bar{6}/mmm$). Атоми Кобальту частково заміщуються на Силіцій і Літій тільки у положенні 2c. Методом електрохімічного гідрування досліджено здатність сплавів до поглинання водню, за умов експерименту деінтеркалюється до 0,19 Н/ф.о. Зміну параметрів комірки після гідрування (об'єм зростає від 83,74(1) до 85,54(6) Å³) і стійкість електроду у розчині електроліту додатково підтверджено за результатами рентгенофазового аналізу. Вимірювання питомого електроопору зразків вказали на його зменшення при незначному збільшенні кількості лужного металу.

Ключові слова: рентгенівська дифракція, електронна мікроскопія, тверді розчини, структурний тип $CaCu_5$, електрохімічне гідрування.

Подано до редакції 28.05.2021; прийнято до друку 06.09.2021.

Вступ

Впровадження відновлювальних джерел енергії є одним з найважливіших завдань сучасної науки і промисловості. Воднева енергетика є однією з найбільш перспективних галузей, в її основі лежить використання як носія енергії водню. Однак, складним завданням є створення безпечних і ефективних систем для його зберігання і транспортування, оскільки використання стиснутого газоподібного чи молекулярного водню несе за собою велику кількість ризиків. Ймовірним вирішенням вищеописаних проблем є накопичення водню у вигляді гідридів металів та інтерметалічних сполук. Дослідження хімічних джерел електричної енергії (ХДДЕ) такого типу розпочалося після відкриття здатності до адсорбції та десорбції водню

таких матеріалів як $LaNi_5$, $SmCo_5$, $FeTi$, $ZrNi_2$, сплавів на основі Mg [1]. Після виявлення здатності до оборотного накопичування водню сполукою $LaNi_5$ (до 6 - 7 атомів Н на формульну одиницю) розпочалося активне вивчення властивостей сполук, які належать до структурного типу (СТ) $CaCu_5$ і його похідних [2, 3]. Електрохімічні властивості споріднених до СТ $CaCu_5$ сполук із каркасом фаз Лавеса залежать від типу та кількості легуючих компонентів. Використання Al, Mg, Mn, Ni та Co як легуючих компонентів призводить до поліпшення корозійної стійкості, збільшення терміну служби та ємності електродних матеріалів [4-8]. Покращення гідрогенсорбційної здатності, питомої ємності та корозійного потенціалу спостерігалось після легування металевго електрода на основі магнію Li та Al [9, 10].

У разі гідрування композиційного матеріалу на основі $LaNi_5$ та La_2Mg_{17} , $LaNi_5$ спочатку поглинає

водень, а потім відіграє роль гетерогенного активатора [11]. Характеристики накопичувачів вдавалося значно підвищити, замінюючи атоми *d*-металу на інші елементи, наприклад, Mn і Al [12, 13]. Легування Al, Ge і Li покращує термічну стабільність, корозійну стійкість та абсорбційну ємність під час електрохімічного гідрування сполук LaCo₅ та LaNi₅ [14]. Додавання малої кількості Li дозволяло збільшити сорбційну ємність, при цьому сплави практично не відрізнялися за поведінкою у 6М розчині КОН. Часткове заміщення Ni на невеликі кількості Mg та Sb у сполуці LaNi₅ спричиняє незначні зміни величини сорбційної ємності, тоді як легування Ві збільшує кількість поглинутого водню до 6,8 атомів на формульну одиницю [15]. Додавання Sn найкраще впливає на поглинання дейтерію при незначній кількості легуючого елемента, тоді як його надлишок погіршує результати для LaNi₅ [16]. Сплав LaNi_{4,5}Si_{0,5} демонструє швидку активацію та неймовірно високу стійкість при розряді: втрата ємності за кожний наступний цикл становить -0,07 мА·год/г; також електрод характеризується досить високою електрохімічною ємністю (245 мА·год/г) [17]. У статті [18] автори, порівнявши фази LaNi_{4,7}Al_{0,3}, LaNi_{4,7}Si_{0,3} та LaNi_{4,5}Si_{0,5} з вихідною LaNi₅, вважають, що покращення ресурсу спричинене механічними властивостями легованих матеріалів та підвищеною стійкістю до диспропорціонування.

Питання покращення сорбційних властивостей та зниження вартості ХДЕЕ продовжують досліджувати шляхом часткового або повного заміщення нікелю на кобальт чи інші *d*-елементи та лантану на інші рідкісноземельні метали з подальшим легуванням *p*- та *s*-елементами. Метою нашої роботи було синтезувати сплави у можливій області існування твердого розчину заміщення TbCo_{4,5}Si_xLi_{0,5-x} та визначити вплив легування Силіцієм та Літієм на кристалохімічні та фізичні властивості бінарної інтерметалічної сполуки TbCo₅.

І. Експериментальна частина

Для приготування сплавів були використані вихідні компоненти тербій (Tb), кобальт (Co) і силіцій (Si) з вмістом основного елемента більшим 99,9 мас. % та літій (Li) (> 99,8 мас. %). Зразки масою 1,00 г готували шляхом сплавлення шихти, що складалась з пресованих наважок чистих компонентів, в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері аргону, як гетер використовували титан. Оскільки до складу сплавів системи входить хімічно активний елемент (Li), то його додавали в надлишку в залежності від вмісту цього елемента у сплаві, але не більше 5%. Контроль складу сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву, втрати при плавіці не перевищували 5 мас.%. Гомогенізуючий відпал проводили за температури 400°C протягом 1 місяця. Сплави запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпал проводили

у муфельній печі МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ±1°C. Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули.

Основним методом дослідження був рентгенівський аналіз, який дає можливість виявити існування тих чи інших фаз, визначити параметри їхніх елементарних комірок (рентгенівський фазовий аналіз), а також встановити кристалічну структуру (рентгеноструктурний аналіз). Масиви даних отримали на порошковому дифрактометрі ДРОН-2,0М (FeK_α – випромінювання).

Для визначення кількісного і якісного складу сплавів та порошків електродних матеріалів використовували метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) з використанням скануючого електронного мікроскопу Tescan Vega 3 LMU (Oxford Instruments AZtec ONE System) та растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 з елементним мікроаналізатором. Визначення елементного складу (співвідношення Tb/Co/Si) зразків рентгенофлуоресцентною спектроскопією (РФС) проводили на рентгенофлуоресцентному аналізаторі ElvaX Pro. Зйомку проводили в атмосфері чистого гелію, оскільки зразки містили легкий елемент Si.

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування проводили в двохелектродних моделях хімічних джерел струму Swagelok cell. Як анод використовували синтезований сплав масою близько 0,3 г, який у вигляді порошку змішували з електролітом до однорідної маси, якою заповнювали простір анодної частини ХДЕЕ. 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 розділені сепаратором з пресованої целюлози, змоченим в розчині електроліту. Електрохімічне гідрування-дегідрування проводили на двоканальному гальваностаті MTEch G410-2. Тестування досліджуваних зразків проводили в гальваностатичному режимі. Процеси заряду і розряду ХДЕЕ проводили при силі струму 1,0 мА, загальна кількість циклів заряд-розряду дорівнювала 50.

Для дослідження залежності питомого електроопору від температури зразки вирізали на відрізній машині Struers Accutom-100. Експеримент проводили з використанням методики вимірювання змінного струму. Для цього зразки з паралельними поверхнями прикріплювали до універсального тримача зразків за допомогою чотирьох золотих дрітків, охолоджували гелієм до 4 К і поступово нагрівали до кімнатної температури.

II. Результати та їх обговорення

Для дослідження розчинності сприяючих

гідруванню елементів (Li і Si) у бінарному інтерметаліді TbCo₅ нами була виготовлена серія зразків у тетрарній системі Tb–Co–Si–Li. Хімічний склад синтезованих зразків перед подальшими дослідженнями було уточнено методом рентгенофлуоресцентного аналізу (рис. 1). Зразки TbCo_{4,5}Si_{0,2}Li_{0,3} і TbCo_{4,5}Si_{0,1}Li_{0,4} досліджені методом

ЕДРС. Крім основної фази зі СТ CaCu₅ (визначений склад Tb_{15,9(6)}Co_{79,6(5)}Si_{4,5(7)} і Tb_{15,8(5)}Co_{81,3(6)}Si_{2,9(6)}, відповідно), обидва зразки містили невеликі кількості фази зі СТ Gd₂Co₇ (Tb_{21,3(5)}Co_{75,6(3)}Si_{3,1(6)} і Tb_{21,3(6)}Co_{76,6(7)}Si_{2,1(7)}, відповідно). Загальний склад сплавів та мапінг розподілу елементів (рис. 2) показав, що реальний склад добре корелює із

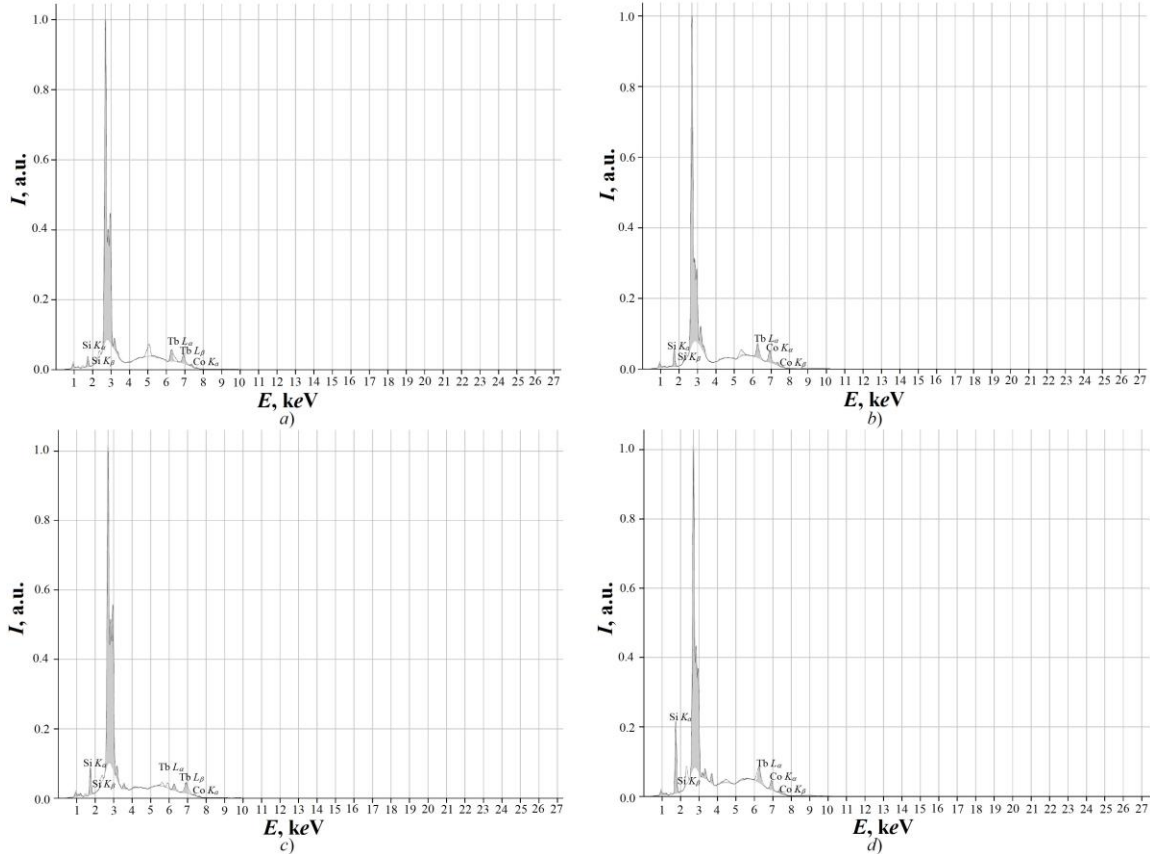


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентні спектри зразків: (a) вихідний склад – Tb_{16,67}Co₇₅Si_{1,67}Li_{6,67}, результати РФС – Tb_{17,5}Co_{80,3}Si_{2,2}; (b) вихідний склад – Tb_{16,67}Co₇₅Si_{3,33}Li₅, результати РФС – Tb_{17,5}Co_{78,1}Si_{4,4}; (c) вихідний склад – Tb_{16,67}Co₇₅Si₅Li_{3,33}, результати РФС – Tb_{16,9}Co_{78,0}Si_{5,1}; (d) вихідний склад – Tb_{16,67}Co₇₅Si_{6,67}Li_{1,67}, результати РФС – Tb_{16,8}Co_{75,8}Si_{7,4}.

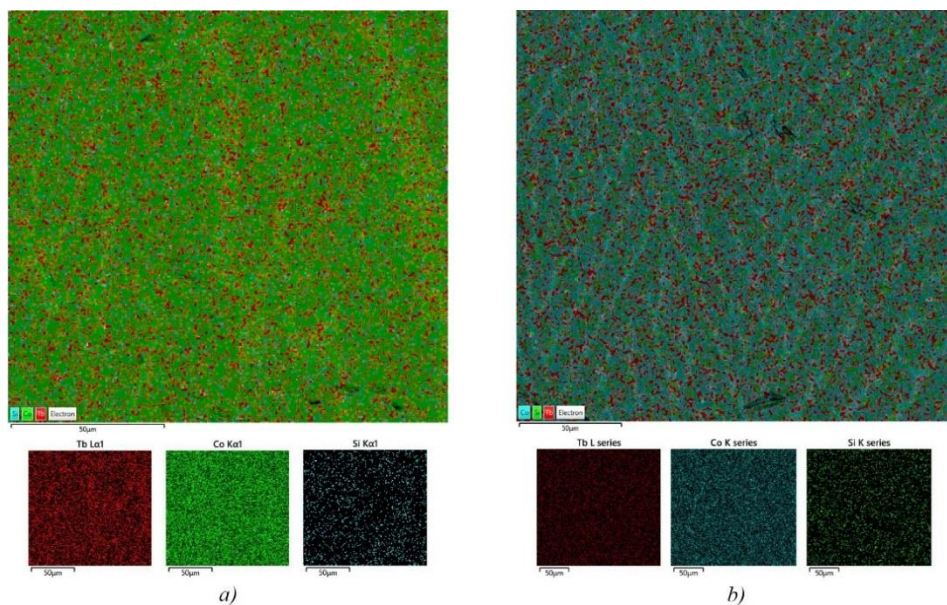


Рис. 2. Елементний розподіл по поверхні сплавів (a) TbCo_{4,5}Si_{0,1}Li_{0,4} (інтегральний склад – Tb_{17,3}Co_{80,5}Si_{2,2}) і (b) TbCo_{4,5}Si_{0,2}Li_{0,3} (інтегральний склад – Tb_{17,2}Co_{78,8}Si_{4,0}).

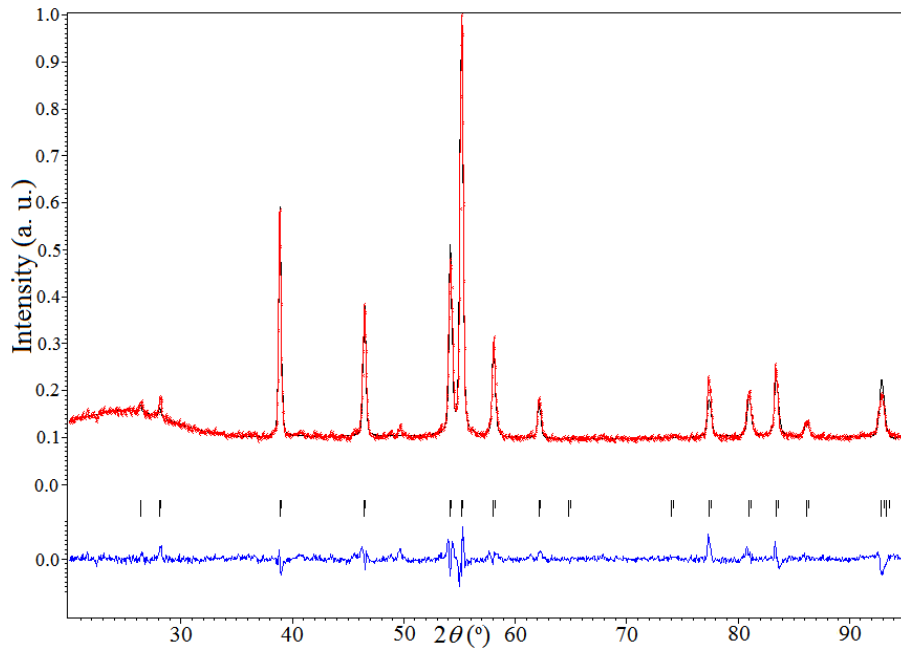


Рис. 3. Теоретичний (чорний), експериментальний (червоний) та різниця між експериментальним і теоретичним (синій) профілями дифрактограми зразку $TbCo_{4.5}Si_{0.3}Li_{0.2}$.

номінальним складом, а також із результатами РФС (Li рентгеновськими спектральними методами визначити неможливо, тому за основу приймали співвідношення Tb/Co/Si).

Методом рентгеновської порошкової дифракції отримано та досліджено дифрактограми усіх сплавів. Порівнявши експериментальні дифрактограми сплавів, у яких Co заміщали на Si і Li, з теоретичною $TbCo_5$, розрахованою за допомогою програми Powder Cell [20], зроблено висновок, що зразки містять як основну фазу твердий розчин заміщення $TbCo_{4.5}Si_xLi_{0.5-x}$ зі структурою типу $CaCu_5$ (просторова група $P6/mmm$, символ Пірсона $hP6$). Поступове зміщення піків на цих дифрактограмах дозволило нам припустити утворення твердого розчину.

Кристалічна структура твердого розчину була уточнена методом Рітвельда з використанням програми JANA2006 [21]. Для уточнення як модель використовували координати атомів сполуки $TbCo_5$. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми зразку складу $TbCo_{4.5}Si_{0.3}Li_{0.2}$ наведені на рис. 3. Координати атомів уточнені до значень факторів розбіжності $R_F = 0,0478$, $R_p = 0,0391$ та $R_{wp} = 0,0523$ і приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри атомів та ізотропні параметри зміщення у структурі $TbCo_{4.5}Si_{0.3}Li_{0.2}$

| Атом | ПСТ | x/a | y/b | z/c | $U_i, \text{Å}^2$ |
|-------|-----|-------|-------|-------|-------------------|
| Tb | 1a | 0 | 0 | 0 | 0,055(3) |
| M^* | 2c | 1/3 | 2/3 | 0 | 0,022(2) |
| Co | 3g | 1/2 | 0 | 1/2 | 0,029(2) |

$$M^* = 0,75Co + 0,15Si + 0,10Li$$

Відповідно до атомного розміру, для найбільшого атому (Тербію) характерний псевдо-Франк-Касперівський многогранник 3

координаційним числом (КЧ) рівним 20, для атомів статистичної суміші – ікосаедр (КЧ = 12), для атому Кобальту – кубооктаедр (КЧ = 12). Структура $TbCo_{4.5}Si_xLi_{0.5-x}$ ($x = 0,1 - 0,4$) та координаційні многогранники атомів наведені на рис. 4.

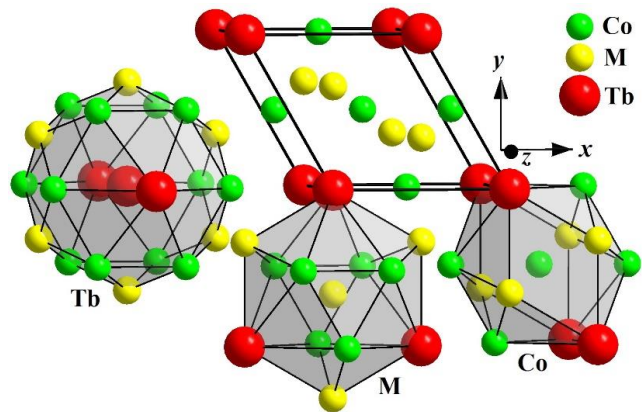


Рис. 4. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі твердого розчину $TbCo_{4.5}Si_xLi_{0.5-x}$.

Твердий розчин утворюється шляхом часткового заміщення атомів Кобальту на Силіцій і Літій у положенні 2c. Параметри комірки різних складів з твердого розчину $TbCo_{4.5}Si_xLi_{0.5-x}$ ($x = 0,1 - 0,4$), уточнені програмами LATCON [22] та FullProf [23], наведені у табл. 2,

Таблиця 2

Параметри комірки твердого розчину $TbCo_{4.5}Si_xLi_{0.5-x}$

| Склад | Параметри комірки | | |
|------------------------------|-------------------|---------------|-----------------|
| | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ |
| $TbCo_{4.5}Si_{0.1}Li_{0.4}$ | 4,9518(5) | 3,9727(4) | 84,36(1) |
| $TbCo_{4.5}Si_{0.2}Li_{0.3}$ | 4,9496(4) | 3,9679(4) | 84,18(1) |
| $TbCo_{4.5}Si_{0.3}Li_{0.2}$ | 4,9298(7) | 3,9804(6) | 83,78(2) |
| $TbCo_{4.5}Si_{0.4}Li_{0.1}$ | 4,9324(3) | 3,9746(3) | 83,74(1) |

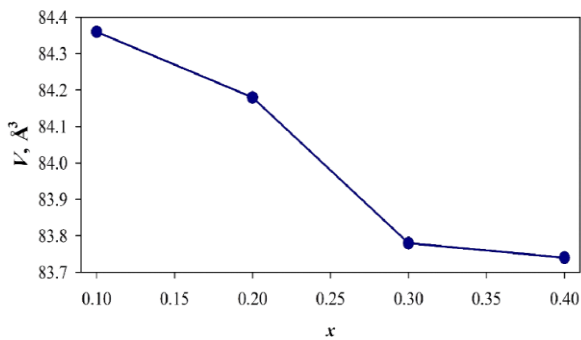


Рис. 5. Зміна об'єму комірки в межах існування твердого розчину $TbCo_{4,5}Si_xLi_{0,5-x}$ ($x = 0,1-0,4$).

а зміну об'єму комірки в межах існування твердого розчину зображено на рис. 5.

Для складу $TbCo_{4,5}Si_{0,3}Li_{0,2}$ спостерігається зменшення параметру комірки a з одночасним збільшенням параметру c . Об'єм при цьому зменшується зі збільшенням вмісту Силіцію.

Нами було проведено електрохімічне гідрування сплаву $TbCo_{4,5}Si_{0,4}Li_{0,1}$ з області існування твердого розчину. Зарядні криві показані на рис. 6а, розрядні –

на рис. 6б. На рисунках біля заряд-розрядних кривих зазначений порядковий номер циклу.

На заряд-розрядних кривих присутні кілька плато, що свідчить про специфічну взаємодію поверхні сплаву з електролітом з утворенням пасивуючих аморфних плівок. Плато за значень потенціалів 1,40 - 0,95 В при розряді відповідає за процес дегідрування, інші плато (при нижчих потенціалах) відповідають за побічні оборотні процеси пасивації електрода. Параметри комірки змінилися від $a = 4,9324(3)$, $c = 3,9746(3)$ Å (вихідний сплав) до $a = 4,986(2)$, $c = 3,973(2)$ Å (після наводнення), об'єм комірки зріс від 83,74(1) до 85,54(6) Å³. Подібну електрохімічну поведінку демонструє електрод на основі двокомпонентного сплаву $Tb_{16,7}Co_{83,3}$, тоді як у випадку легування Li та Si ми простежуємо простежуємо набагато вищу номінальну напругу розряду, як і при допуванні Індієм та Цинком [24, 25]. Профілі піків на дифрактограмах дещо розширилися, що вказує на часткову аморфізацію анодного матеріалу (рис. 7). Кількість деінтеркальованого водню за умов дослідження становить приблизно 0,19 Н/ф.о. Необхідно зазначити, що часткове заміщення

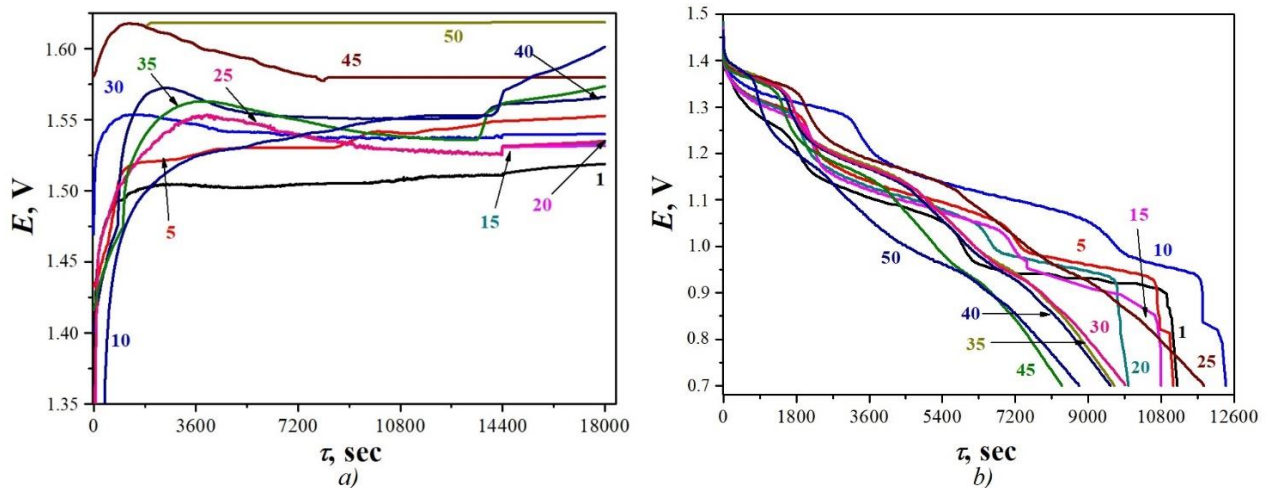


Рис. 6. Вибрані зарядні (а) та розрядні (б) криві для нікель-металогідридного ХДЕЕ з електродом на основі $TbCo_{4,5}Si_{0,4}Li_{0,1}$.

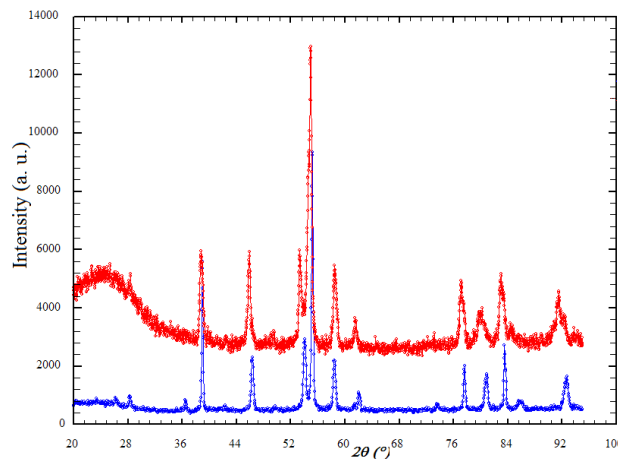


Рис. 7. Дифрактограми зразків $TbCo_{4,5}Si_{0,4}Li_{0,1}$ (знизу) і $TbCo_{4,5}Si_{0,4}Li_{0,1}H_x$ (вгорі).

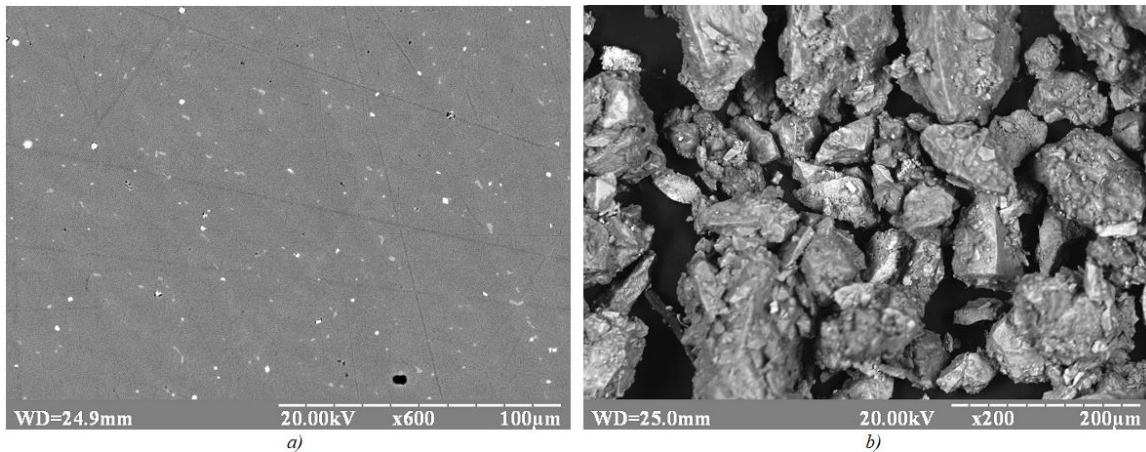


Рис. 8. Мікроструктура сплаву $TbCo_{4.5}Si_{0.4}Li_{0.1}$ (a) та СЕМ-зображення електроду (b) після гідрування (сіра фаза – $Tb_{15.2}Co_{78.0}Si_{6.8}$).

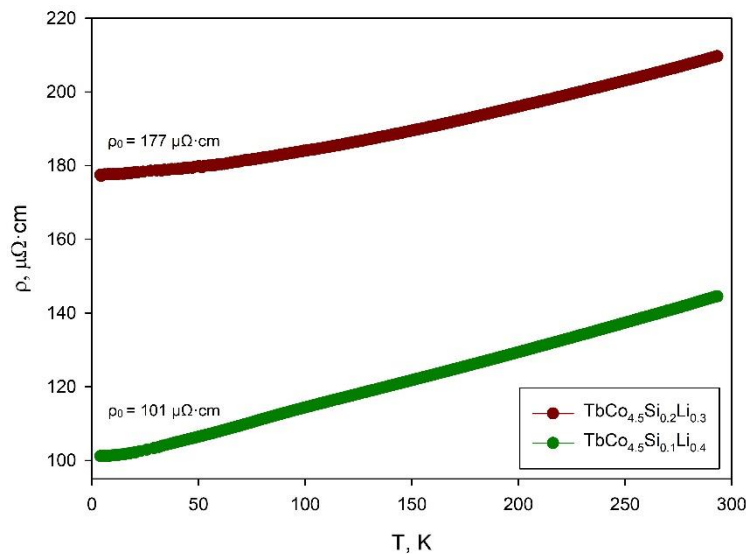


Рис. 9. Питомий електроопір зразків $TbCo_{4.5}Si_{0.1}Li_{0.4}$ (знизу) та $TbCo_{4.5}Si_{0.2}Li_{0.3}$ (вгорі).

Кобальту Германієм та Літієм призводить до гірших результатів [26].

За результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 8a) сплав $TbCo_{4.5}Si_{0.4}Li_{0.1}$ однофазний і має склад $Tb_{16.8}Co_{77.3}Si_{5.9}$. Після електрохімічного гідрування спостерігали утворення пористої поверхні на зернах досліджуваного сплаву (рис. 8b), склад електроду за результатами ЕДРС – $Tb_{15.2}Co_{78.0}Si_{6.8}$.

Для дослідження питомого електроопору було обрано зразки $TbCo_{4.5}Si_{0.2}Li_{0.3}$ і $TbCo_{4.5}Si_{0.1}Li_{0.4}$. Результати проведеного вимірювання наведені на рис. 9. Як і очікувалося, спостерігаємо близьку до прямолинійної залежність збільшення електроопору з підвищенням температури. У той час як незначне збільшення кількості лужного металу у сплаві приводить до зменшення значень питомого електроопору.

Висновки

Методами енергодисперсійної рентгенівської

спектроскопії, рентгенофлуоресцентної спектроскопії та рентгенівської порошкової дифракції виявлено існування твердого розчину $TbCo_{4.5}Si_xLi_{0.5-x}$ з параметрами комірки від $a = 4,9518(5)$, $c = 3,9727(4)$ Å ($x = 0,1$) до $a = 4,9324(3)$, $c = 3,9746(3)$ Å ($x = 0,4$), при чому зі збільшенням вмісту Силіцію об'єм зменшується нелінійно. Встановлено, що заміщення атомами Si і Li атомів Co відбувається тільки у положенні 2c. Методом електрохімічного гідрування синтезовано гідрид для складу $TbCo_{4.5}Si_{0.4}Li_{0.1}$ і визначено, що за умов дослідження кількість деінтеркальованого водню сягає 0,19 Н/ф.о. За результатами вимірювання питомого електроопору виявлено, що він зменшується при незначному збільшенні кількості лужного металу у сплавах.

Стецьків І.А. – аспірант;
Кордан В.М. – к.х.н., науковий співробітник;
Тарасюк І.І. – к.х.н., науковий співробітник;
Павлюк В.В. – д.х.н., професор.

- [1] M.H. Mintz, I. Javob, D. Shaltiel, L. Schlapbach (Eds.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds II* (Springer, Berlin, 1992).
- [2] H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, *J. Less. Common. Met.* 35(1), 65 (1974); [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90146-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90146-5).
- [3] H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, F.A. Kuipers, *J. Less. Common. Met.* 32(2), 289 (1973); [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(73\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(73)90095-7).
- [4] Yu. Liu, H. Yuan, M. Guo, M. Jiang, *Int. J. Hydrog. Energy* 44, 22064 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.081>.
- [5] L. Wang, X. Zhang, Sh. Zhou, J. Xu, H. Yan, Qu. Luo, Qi. Li, *Int. J. Hydrog. Energy* 45, 16677 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.136>.
- [6] N.O. Chorna, V.M. Kordan, A.M. Mykhailevych, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, K. Kluziak, R.Ya. Serkiz, V.V. Pavlyuk, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 139 (2021); <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-139-149>.
- [7] J. Liu, Sh. Zhu, H. Cheng, Zh. Zheng, Zh. Zhu, K. Yan, Sh. Han, *J. Alloys Compd.* 777, 1087 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.094>.
- [8] A. Stetskiv, I. Tarasiuk, R. Misztal, V. Pavlyuk, *Acta Crystallogr. E* 67, 61 (2011); <https://doi.org/10.1107/S1600536811041328>.
- [9] V. Pavlyuk, W. Ciesielski, N. Pavlyuk, D. Kulawik, M. Szyrej, B. Rozdzyńska-Kielbik, V. Kordan, *Ionics* 25(6), 2701 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2743-8>.
- [10] V. Pavlyuk, W. Ciesielski, N. Pavlyuk, D. Kulawik, G. Kowalczyk, A. Balińska, M. Szyrej, B. Rozdzyńska-Kielbik, A. Folentarska, V. Kordan, *Mater. Chem. Phys.* 223, 503 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.007>.
- [11] K. Dutta, O. N. Srivastava, *J. Mater. Sci.* 28, 3457 (1993); <https://doi.org/10.1007/BF01159822>.
- [12] A. Percheron-Guégan, C. Lartigue, J. C. Achard, P. Germi, F. Tasset, *J. Less. Common. Met.* 74(1), 1 (1980); [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90063-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90063-6).
- [13] W. Zhou, Zh. Ma, Ch. Wu, D. Zhu, L. Huang, Yu. Chen, *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 1801 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.070>.
- [14] A. Stetskiv, B. Rożdżyńska-Kielbik, G. Kowalczyk, W. Prochwicz, P. Siemion, V. Pavlyuk, *Solid State Sci.* 38, 35 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.016>.
- [15] K. Giza, W. Iwasieczko, V. V. Pavlyuk, H. Bala, H. Drulis, *J. Power Sources*. 181(1), 38 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.018>.
- [16] J.-M. Joubert, M. Latroche, R. Černý, R. C. Bowman, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, *J. Alloys. Compd.* 293-295, 124 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00311-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00311-4).
- [17] F. Meli, A. Zuetzel, L. Schlapbach, *Z. Phys. Chem.* 183(1-2), 371 (1994); https://doi.org/10.1524/zpch.1994.183.Part_1_2.371.
- [18] F. Meli, A. Zuetzel, L. Schlapbach, *J. Alloys. Compd.* 190(1), 17 (1992); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90167-8).
- [19] MTech. Retrieved from: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.
- [20] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows* (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 2000).
- [21] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 229(5), 345 (2014); <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- [22] D. Schwarzenbach, *Program LATCON: refine lattice parameters*. (University of Lausanne, Lausanne, 1966).
- [23] J. Rodriguez-Carvajal, *The Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr* (Toulouse, 1990). P. 127.
- [24] V. Kordan, I. Tarasiuk, I. Stetskiv, R. Serkiz, V. Pavlyuk, *Chem. Met. Alloys.* 12(3/4), 77 (2019); <https://doi.org/10.30970/cma12.0396>.
- [25] B. Rożdżyńska-Kielbik, I. Stetskiv, V. Pavlyuk, A. Stetskiv, *Solid State Sci.* 113, 106552 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106552>.
- [26] I. Tarasiuk., I. Stetskiv, V. Kordan., V. Pavlyuk, *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 58(1), 117 (2017).

Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of the $\text{TbCo}_{4.5}\text{Si}_x\text{Li}_{0.5-x}$ Solid Solution

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, ira.stetskiv95@gmail.com

Alloys from the region of existence of the solid solution $\text{TbCo}_{4.5}\text{Si}_x\text{Li}_{0.5-x}$ were synthesized by arc melting. Quantitative and qualitative composition of alloys and powders of electrode materials was determined by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The Tb/Co/Si ratio in the samples was confirmed by X-ray fluorescence spectroscopy. The change in cell parameters within the solid solution existence was established by the results of X-ray powder diffraction ($\text{TbCo}_{4.5}\text{Si}_x\text{Li}_{0.5-x}$, $x = 0.1 - 0.4$: $a = 4.9518(5) - 4.9324(3)$, $c = 3.9727(4) - 3.9746(3)$ Å). The crystal structure of the solid solution was determined by the Rietveld method (CaCu_5 structure type, space group $P6/mmm$). Cobalt atoms are partially replaced by silicon and lithium only in $2c$ position. The ability of alloys to reversibly absorb hydrogen was studied by the method of electrochemical hydrogenation. Under experimental conditions the amount of deintercalated hydrogen was about 0.19 H/f.u. The change in cell parameters after hydrogenation (volume increases from 83.74(1) to 85.54(6) Å³) and the stability of the electrode in the electrolyte solution was further confirmed by X-ray phase analysis. Measurements of the electrical resistivity of the samples indicated a decrease of resistivity value with a slight increase in the amount of alkali metal in samples.

Keywords: X-ray diffraction; electron microscopy; solid solutions; CaCu_5 -type structure; electrochemical hydrogenation.