

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

КОРДАН ВАСИЛЬ МИХАЙЛОВИЧ



УДК 546.3-654'663'82'83'46'811'86+548.3+544.653

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СИСТЕМ {La, Tb, Ti, Zr}-Mg-{Sn, Sb}
ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ Tb₂Ni₁₇**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Павлюк Володимир Васильович,
Львівський національний університет імені Івана
Франка Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри неорганічної хімії
м. Львів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Завалій Ігор Юліанович,
Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка
Національної академії наук України,
завідувач відділу водневих технологій та гідридного
матеріалознавства
м. Львів

кандидат хімічних наук, доцент
Парасюк Олег Васильович,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі
Українки Міністерства освіти і науки України,
декан хімічного факультету
м. Луцьк

Захист відбудеться "14" березня 2018 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий "31" січня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження металів, сплавів та інтерметалічних сполук має величезне теоретичне значення, а ще більше прикладне. Вивчаючи багатокомпонентні системи, вчені намагаються знайти нові матеріали з унікальними і корисними фізико-хімічними властивостями. Перед початком досліджень зазвичай аналізують інформацію про чисті компоненти та діаграми стану двокомпонентних систем, що обмежують досліджувані багатокомпонентні системи. Корисними на цьому етапі є відомості про взаємну розчинність компонентів, бінарні сполуки, які утворюються у системах, їхні області гомогенності та температурні межі існування. Характер взаємодії компонентів в подвійних системах, часто знаходить своє відображення у потрійних системах, а саме – утворення твердих розчинів, тернарних сполук, які містять структурні фрагменти чистих компонентів чи бінарних фаз.

Для сучасного світу технологій пріоритетним є відкриття та розробка нових матеріалів з цінними фізико-хімічними характеристиками. Вчені намагаються знайти дешевші, енергозберігаючі та екологічно чисті матеріали, щоб замінити існуючі. Найважливіші властивості, якими можуть володіти інтерметаліди – це напів- чи надпровідність, магнітні, оптичні, сорбційні властивості тощо. Дослідження нових інтерметалідів та їхніх властивостей дає великий масив корисної інформації і дозволяє кардинально змінити уявлення про сучасний технологічний світ, адже майбутнє за мініатюрними, енергоощадними та високоефективними матеріалами. Сплави на основі магнію, леговані рідкісноземельними металами володіють унікальними властивостями, вони є міцні, легкі, а тому використовуються при конструюванні авіаційних та інших транспортних обшивок. Бінарні та тернарні сполуки на основі рідкісноземельних і перехідних металів можуть володіти абсорбційними властивостями, тому потрібно дослідити не лише їхню будову, але й здатність до включення атомів гідрогену, літію чи магнію у структуру сполук. На основі таких сплавів, в залежності від включеного атома, можуть бути створені електродні матеріали для металогідридних, літій-іонних та магній-іонних хімічних джерел електричної енергії, відповідно.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науковими програмами Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напрямку «Хімія» за держбюджетними темами: «Енергоємні електроди на основі інтерметалідів для літєвих і металогідридних батарей», номер держреєстрації 01113U003056 (2013-2014 рр.) та «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями», номер держреєстрації 0115U003257 (2015-2017 рр.).

Здобувачем виконувались такі експериментальні роботи: синтез зразків та їх фазовий аналіз, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану, вивчення кристалічних структур та областей гомогенності сполук і твердих розчинів, дослідження електрохімічних та гідрогенсорбційних характеристик сплавів.

Мета і завдання дослідження: знайти найефективніший метод синтезу сплавів, що містять магній; здійснити пошук нових інтерметалідів у системах {La, Tb, Ti, Zr}–Mg–{Sn, Sb} та дослідити розчинність інших компонентів у

бінарному інтерметаліді Tb_2Ni_{17} ; визначити фазавий склад сплавів та для деяких систем побудувати ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану; дослідити кристалічну та електронну структури сполук; вивчити електрохімічні процеси оборотного включення водню, літію та магнію у кристалічні ґратки інтерметалідів та оцінити можливість використання синтезованих фаз у накопичувачах водню та в електрохімічних джерелах електричної енергії.

Об'єкт дослідження – взаємодія компонентів у потрійних системах магнію з рідкісноземельним (La, Tb) чи перехідними металами (Ti, Zr) і *p*-елементами (Sn, Sb) та у фазах $Tb_2Ni_{17-x}M_x$, $M = s-, p-, d$ -елементи; кристалохімічні особливості структур фаз у цих системах.

Предмет дослідження – діаграми стану досліджуваних систем; кристалічні структури багатокомпонентних інтерметалідів, електрохімічне літування, магніювання та гідрування; гідрогеносорбційні властивості фаз.

Методи дослідження – електродуговий синтез, порошкова металургія, синтез через лігатуру, рентгенофазовий (РФА) та рентгеноструктурний (РСА) аналіз, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС), диференційний термічний аналіз (ДТА), високотемпературна рентгенівська дифракція, електрохімічне та газове гідрування, електрохімічне інтеркалювання літію та магнію, циклічна вольтамперометрія, дослідження магнітних властивостей сплавів.

Наукова новизна одержаних результатів У результаті виконаної роботи вперше досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn, Ti–Mg–Sb при 400 °С та побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану; встановлено температуру утворення бінарної фази Ti_2Sn_3 та температуру поліморфного перетворення $\beta-Ti_6Sn_5 \leftrightarrow \alpha-Ti_6Sn_5$; вперше уточнено кристалічну структуру низки сполук та твердих розчинів методом порошку, кристалічну структуру 6 фаз визначено методом монокристалу; встановлено межі існування твердих розчинів на основі бінарних сполук; досліджено електрохімічні властивості сполук, що кристалізуються в структурних типах Mn_5Si_3 , $AuCu_3$, Th_2Ni_{17} , $CaCu_5$ та інших. Використовуючи результати розрахунку функції електронної локалізації, вперше проінтерпретовано тип хімічного зв'язку в 5 сполуках.

Практичне значення одержаних результатів. Систематичний аналіз діаграм стану багатокомпонентних систем та кристалічної структури сполук у досліджених системах дозволяє передбачити склад і структуру сполук у споріднених системах та спрогнозувати властивості їхніх твердих розчинів чи індивідуальних сполук. Отримані результати з дослідження фізико-хімічних властивостей фаз у процесах гідрування, літування та магніювання є корисними при моделюванні та розробці нових високоенергоємних електродних матеріалів для металогідрідних, літій-іонних чи магній-іонних хімічних джерел електричної енергії. Інтерпретація хімічного зв'язку дає можливість реально моделювати фізико-хімічні характеристики сполук.

Особистий внесок здобувача. Пошук та аналіз літературних джерел, синтез зразків та їхній термічний відпал, проведення рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів сплавів, їхніх електрохімічних досліджень, інтерпретація даних ЕДРС дисертант здійснив самостійно. Частину

експериментальних результатів отримано при безпосередній участі автора разом з к.х.н. Зелінською О.Я., Тарасюком І.І., Ощатовським І.В., Дмитрівим Г.С. (ЛНУ ім. Івана Франка) та д.х.н. Стецьківим А.О. (ІФНМУ). Отримання електронних фотографій, енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію зразків провів у Науково-дослідному і навчальному центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка інженер Серкіз Р.Я. Дослідження електрохімічних властивостей окремих сполук проводили в Інституті хімії, охорони навколишнього середовища та біотехнології Академії Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща) спільно з технічними працівниками Балінською А та Ковальчиком Г.

Постановка мети і визначення завдань досліджень, обговорення результатів, підготовка публікацій проведені разом із науковим керівником д.х.н., професором Павлюком В.В.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на 11 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, 2 звітних наукових конференціях працівників Університету (2016 р., 2017 р.) та 2 наукових семінарах кафедри (19.12.2016 р. та 12.06.2017 р.), а саме: XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Одеса, 7-11 вересня 2014 року); XV Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 24-27 травня 2015 р.); XX International seminar on physics and chemistry of solids (Lviv, September 12-15, 2015); IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.); VIII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2016» (Харків, 18-20 квітня 2016 р.); XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Lviv, September 25-29, 2016); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 28-29 жовтня 2016 р.); X Ukrainian scientific conference for students and young scientists with international participation «Current Chemical Problems» (Vinnytsia, March 27-29, 2017); IX Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017» (Харків, 18-20 квітня 2017 р.), XVI Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 28-31 травня 2017 р.), The European Conference «Physics of Magnetism» (PM'17) (Poznan, Poland, June 26-30, 2017).

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 255 найменувань, та 4 додатків. Основний зміст роботи викладений на 170 сторінках друкованого тексту, містить 50 таблиць і 111 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 231 сторінки. За матеріалами дисертації опубліковано 8 наукових статей у фахових вітчизняних та іноземних журналах (з них 2 у виданнях з імпаکت-фактором), а також 16 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету, основні завдання та напрямки досліджень.

У **першому розділі** наведені фізико-хімічні характеристики чистих компонентів, опис діаграм стану подвійних систем, які обмежують досліджені потрійні, кристалографічні характеристики бінарних сполук цих систем, літературні дані про споріднені потрійні системи – ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічну структуру тернарних сполук, характеристики гідридів на основі рідкісноземельних металів та магнію; проведено аналіз взаємодії компонентів в системах, особливостей кристалічної структури тернарних сполук та прогнозування взаємодії компонентів у досліджених системах.

У **другому розділі** описано методику експериментальних досліджень. Зразки залежно від компонентного складу виготовляли різними методами. Зразки, що містили компоненти з відносно низькими температурами кипіння синтезували в електродуговій печі, сплавляючи спресовані таблетки, що містили шихту металів. Компоненти, що потенційно можуть втрачатися в процесі синтезу (Li, Mg, Sb), перед пресуванням були поміщені в середину таблетки, зверху та знизу оточені компонентами, що мають вищі температури плавлення. Кількаразовим сплавлянням, перевертаючи таблетку, добивалися повноти взаємодії компонентів та гомогенності сплаву. Гомогенізаційний відпал зразків залежно від компонентного складу проводили при 400 °С та 600 °С. Контроль складу сплавів здійснювали шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву. Якщо втрати при плавці не перевищували 2 мас. %, то склад сплаву приймали рівним складу шихти.

Для сплавів, що містили понад 30 ат. % Mg синтез проводили методом порошкової металургії. Для цього шихту, що складалася з порошків металів спресовували під тиском 3000-9500 кг/см² залежно від вмісту магнію та поміщали в кварцову ампулу, створювали вакуум та запаювали. Спінання порошків металів проводили при 400 °С впродовж 800 год у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ± 10 °С. Синтез решти сплавів здійснювали шляхом сплавлення шихти, яка складалася із наважок чистих компонентів (використовували компактні метали наступної чистоти: лантан – 0,999; тербій – 0,999; ітрій – 0,999; гадоліній – 0,999; титан – 0,999; цирконій – 0,999; ванадій – 0,998; магній – 0,998; алюміній – 0,999; германій – 0,999; олово – 0,999; стибій – 0,999; бісмут – 0,998; нікель – 0,999; кобальт – 0,999; цинк – 0,998; літій – 0,998 масових часток основного компонента) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (в якості гетера використовували пористий титан) під тиском $\sim 1,1 \cdot 10^5$ Па. Сплави, які містили лантан, тербій, гадоліній, ітрій, літій, зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого. Окремі сплави синтезували спіканням спресованої суміші магнію та лігатури на основі рідкісноземельних чи перехідних металів із оловом чи стибієм у танталових контейнерах, запаєних у кварцеві вакуумовані ампули.

Рентгенівський фазовий аналіз був основним методом, який використовували при побудові ізотермічних перерізів діаграм стану досліджуваних систем. Аналіз проводили за дифрактограмами, одержаними на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (FeK α - випромінювання) та STOE STADI P (CuK α_1 -випромінювання). Одержанні дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих

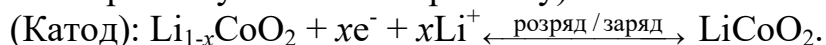
компонентів, бінарних та тернарних сполук, розрахованими за допомогою програми PowderCell.

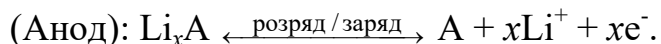
Уточнення кристалічних структур сполук, що кристалізуються у відомих структурних типах, проводили на основі масивів експериментальних інтенсивностей полікристалічних зразків, одержаних на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (FeK α -випромінювання), HZG-4a (CuK α -випромінювання), STOE STADI P (CuK α_1 випромінювання) та Philips X'Pert Pro (CoK α_1 -випромінювання) з покроковою реєстрацією дифракційної картини. Індексуювання дифрактограм проводили за допомогою програми TREOR-90. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою програми LATCON. Уточнення координат атомів, коефіцієнтів заповнення правильних систем точок, ізотропних температурних поправок проводили методом Рітвельда за допомогою програми FullProf Suite.

Експериментальні масиви інтегральних інтенсивностей для монокристалічних даних отримали на чотирикružному монокристалічному дифрактометрі Xcalibur Oxford Diffraction з CCD детектором (MoK α_1 -випромінювання, режим сканування – ω). Зйомка кристалу проводилася в три стадії: визначення орієнтації осей елементарної комірки по відношенню до координат осей дифрактометра; визначення параметрів елементарної комірки; визначення інтегральних інтенсивностей рентгенівських дифракційних рефлексів. Дифракційний клас та можливі просторові групи визначали на основі аналізу систематичних погасань. Аналітичну корекцію абсорбції проводили за допомогою програми CrysAlisRed з урахуванням розмірів монокристалу та його форми. Кристалічну структуру сполук визначали прямими методами за допомогою програми SHELXS-97. Для уточнення структури використовували рефлекси з $I > 2\sigma(I)$. Кінцеві координати та теплові параметри всіх атомів уточнювали в анізотропному наближенні методом найменших квадратів за допомогою програми SHELXL-97. Критерієм достовірності структури служили відсутність додаткових максимумів на остаточних синтезах Фур'є та значення факторів розбіжності.

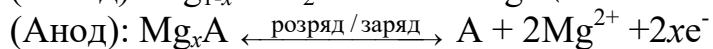
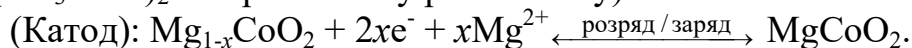
Для визначення точного складу деяких бінарних сполук та співвідношення більш важких по відношенню до Літію компонентів у тернарних фазах використовували енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (скануючий електронний мікроскоп з рентгенівським мікроаналізатором PEMMA-102-02 та електронний мікроскоп TESCAN з мікроаналізаторами WDS/EDX). Сканування поверхні зразка здійснювалось з допомогою електронного пучка діаметром декілька нанометрів і з енергією електронів 0,2-40 кВ. Діапазон зміни збільшення становив 10-300000, роздільна здатність складала близько 50 Å. Порошки досліджуваних зразків наносили на електропровідну стрічку полімеру та обробляли аерозолем, що містив високодисперсний графіт для покращення електропровідності зразка.

Дослідження електрохімічних властивостей у процесах літування, гідрування, магніювання, проводилось в прототипах 2-електродних хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ) «Swagelok cell». Як анодний матеріал (при розряджанні) у всіх випадках використовували досліджений сплав. Реакції на електродах під час електрохімічного літування (катодний матеріал – літій кобальтат(III) LiCoO $_2$, електроліт – 1М розчин Li[PF $_6$] у суміші розчинників диметилкарбонату та етиленкарбонату):

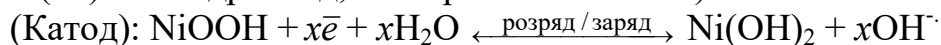




Реакції на електродах під час електрохімічного магніювання (катодний матеріал – магній кобальтат MgCoO_2 чи інший, електроліт – 1 М розчин $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в апротонному розчиннику):



Реакції на електродах під час електрохімічного гідрування (катод нікель(III) оксогідроксид, електроліт: 6 М КОН):



Циклічні вольтамперограми (ЦВА) отримували на обладнанні CH Instruments (Austin, TX, USA), використовуючи триелектродні комірки ХДЕЕ «Swagelok cell». Як електроди порівняння використовували Li (при літуванні), вихідний сплав або Pt (при гідруванні), Mg (при магніюванні). Потенціо-кінетичні поляризаційні криві отримували шляхом логарифмування першої кривої вольтамперограми. Для отримання заряд-розрядних кривих (двоелектродні системи) використовували аналогово-цифровий модуль з автоматичною реєстрацією, використовуючи пакет програм LabView та двоканальний гальваностат MТech G410-2. В таблицях кількість літію у формульній одиниці сполуки та атомні відсотки літію наведені лише для процесів делітування (кількість мобільних атомів літію), використовуючи математичний вираз об'єднаного закону Фарадея.

Магнітні властивості сполуки $\alpha\text{-Tb}_3\text{Sn}_7$ досліджували на магнетометрі SQUID в температурному інтервалі 2÷350 К та в інтервалі магнітних полів до 5,5 Т. Чутливість методу становить $10^{-11} \text{ A}\cdot\text{m}^2$.

Електронну густину обчислювали методом TB-LMTO-ASA (лінійна комбінація атомних орбіталей в апроксимації молекулярних орбіталей). Для розрахунків електронної структури вихідною інформацією були фізико-хімічні характеристики елементів, кристалічна структура сполук (симетрія, параметри кристалічної ґратки та координати атомів). Програмний пакет TB-LMTO-ASA дає можливість якісно та кількісно оцінити функцію електронної локалізації (ELF), що можна використати для визначення електронної густини в площині чи в просторі та для пояснення хімічного зв'язку. Ці дані використовують для обчислення заселеності орбітального Гамільтоніана (COHP) та інтегрованого орбітального оператора хвильової функції COHP (-iCOHP), кількісне значення якого може служити оцінкою міцності зв'язку між різними типами атомів. Моделювання густини станів (DOS) для кожного елемента, що входить до складу сполуки, дає можливість передбачити домінуючий тип хімічного зв'язку чи деякі фізико-хімічні властивості.

У **третьому розділі** представлено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у потрійних системах La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn та Ti–Mg–Sb при 400 °С, кристалічної структури утворених сполук, результати диференційного термічного аналізу, високотемпературної рентгенівської дифракції та дослідження магнітних властивостей інтерметаліду $\alpha\text{-Tb}_3\text{Sn}_7$.

Система La–Mg–Sn. У системі La–Mg–Sn синтезовано 47 потрійних та 6 подвійних зразків. Варто зазначити, що сплави з високим вмістом лантану є хімічно

нестійкими, на повітрі вони окиснюються із виділенням теплоти. У багатьох зразках методом РФА також було виявлено сліди олова.

У системі утворюється 5 тернарних сполук та впорядкований твердий розчин включення, граничний склад якого вважаємо тернарною сполукою. Кристалографічні характеристики тернарних сполук, наведені у табл. 1.

Чисті компоненти розчиняють не більше 4-5 ат. % інших компонентів. На основі бінарної сполуки LaSn_3 спостерігається утворення твердого розчину заміщення $\text{LaSn}_{3-x}\text{Mg}_x$, область гомогенності якого становить 23-24 ат. % Mg. На основі бінарної сполуки La_3Sn_5 утворюється твердий розчин заміщення $\text{La}_3\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ з областю гомогенності 5-6 ат. % Mg. На основі бінарної сполуки La_3Sn спостерігається утворення твердого розчину заміщення $\text{La}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mg}_x$, область гомогенності якого становить 7-10 ат. % Mg. На основі бінарної сполуки $\beta\text{-La}_5\text{Sn}_3$ утворюється впорядкований твердий розчин включення 5-6 ат. % Mg. Бінарні сполуки LaSn_2 та La_3Sn_7 розчиняють 2-3 ат. % Mg. Бінарні сполуки LaMg , LaMg_3 та $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ утворюють тверді розчини заміщення з областями гомогенності 4-6, 4-5 та 5 ат. % Sn, відповідно. Бінарна сполука LaMg_2 стабілізується невеликим вмістом Sn чи іншою домішкою та має невелику область гомогенності до 4 ат. % Sn. Фазові рівноваги між чистими компонентами, бінарними та тернарними сполуками представлені у вигляді ізотермічного перерізу при 400 °C на рисунку 1, а.

Система Ti–Mg–Sn. Для побудови ізотермічного перерізу потрійної системи Ti–Mg–Sn при температурі 400 °C (рис. 1, б) синтезували 32 потрійних та 6 подвійних сплавів. Методами рентгенофазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено, що розчинність Sn та Mg у $\alpha\text{-Ti}$ становить 12 та 2 ат. %, відповідно, розчинність Ti та Sn у Mg – 1-2 та 7-10 ат. %, відповідно, розчинність Ti та Mg у $\beta\text{-Sn}$ – 3-4 та 8 ат. %, відповідно. На основі бінарної сполуки Ti_5Sn_3 (просторова група $P6_3/mcm$, структурний тип Mn_5Si_3) утворюється впорядкований твердий розчин $\text{Ti}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ з областю гомогенності протяжністю 4-5 ат. % Mg. Атоми Mg включаються в октаедричні пустоти $2b$ з утворенням надструктури типу Hf_5CuSn_3 при граничному складі. Також виявили невеликої протяжності тверді розчини на основі бінарних сполук: $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x$ (4-5 ат. % Ti), $\text{Ti}_2\text{Sn}_{3-x}\text{Mg}_x$ (5-6 ат. % Mg), $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ (5-6 ат. % Mg), Ti_3SnMg_x (3-4 ат. % Mg), $\text{Ti}_2\text{Sn}_x\text{Mg}_x$ (2 ат. % Mg). У подвійному сплаві $\text{Mg}_{67}\text{Sn}_{33}$, а також у багатьох потрійних, виявили сліди високотискової модифікації бінарної сполуки $\text{Mg}_2\text{Sn} - \text{Mg}_3\text{Sn}_{1,67}$ (власний структурний тип, просторова група $R\bar{3}$). Невеликі кількості Ti ~3-5 ат. % включаються у пустоти сполуки та стабілізують її; параметри елементарної комірки збільшуються залежно від вмісту Ti.

Система Ti–Mg–Sb. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ti–Mg–Sb при 400 °C (рис. 1.3, в) побудовано в результаті рентгенівського фазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії 20 потрійних та 4 подвійних сплавів. У системі утворюється одна тернарна сполука $\sim\text{TiMgSb}$ (можливий уточнений склад $\text{TiMg}_{0,65}\text{Sb}_{0,83}$, однак, потребує додаткового дослідження) (структурний тип MgAgAs), 3 тверді розчини заміщення, а саме $\text{TiSb}_{2-x}\text{Mg}_x$, $\text{Ti}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Mg}_x$, $\text{Ti}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Mg}_x$ (до 4 ат. % Mg кожний) та один твердий розчин включення основі бінарної сполуки $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2\text{Ti}_x$ (до 5 ат. % Ti).

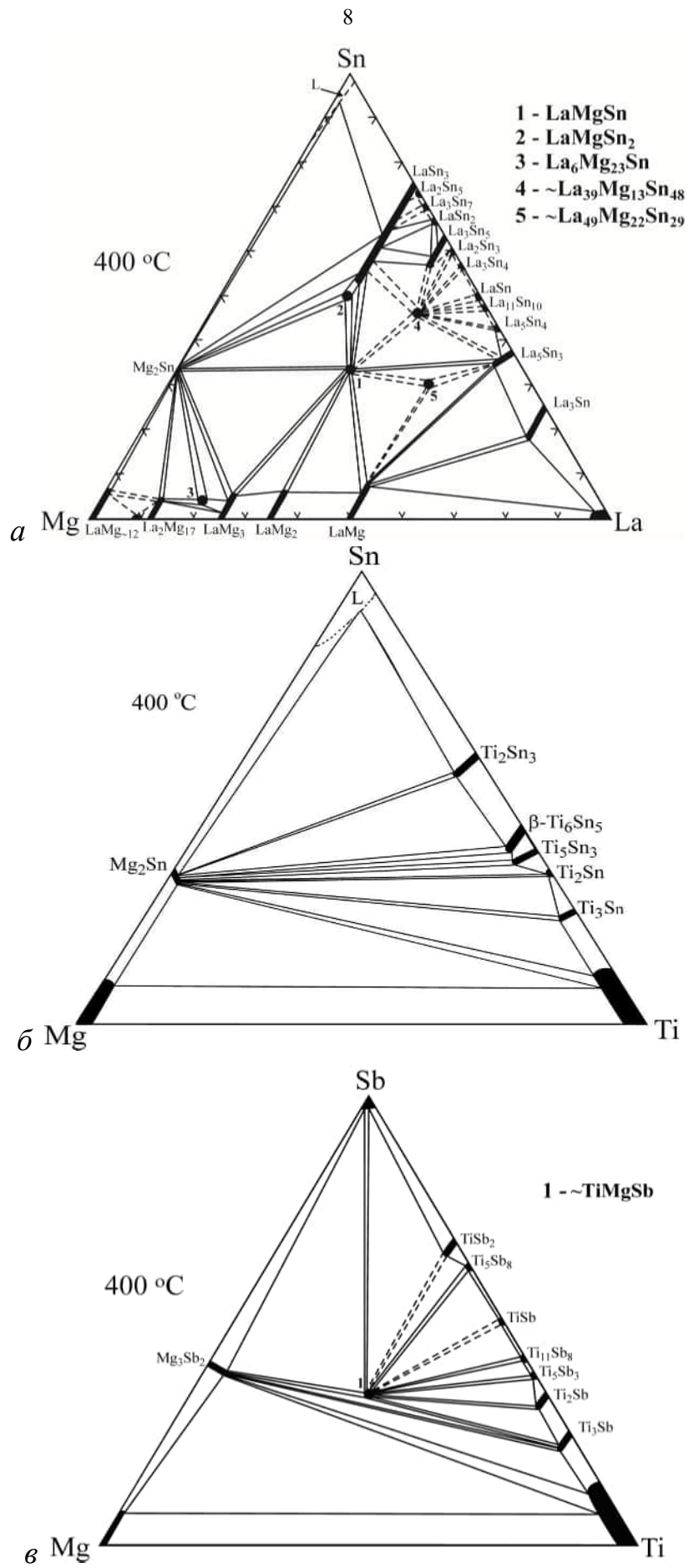


Рисунок 1 Ізотермічні перерізи діаграм стану систем La-Mg-Sn (а), Ti-Mg-Sn (б), Ti-Mg-Sb (в) при $400\text{ }^\circ\text{C}$

Таблиця 1 Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем
La–Mg–Sn та Ti–Mg–{Sn, Sb}

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaMgSn	TiNiSi	<i>Pnma</i>	<i>oP12</i>	7,804(6)	4,693(2)	9,142(4)
LaMgSn ₂	LaMgSn ₂	<i>I4 2m</i>	<i>tI32</i>	8,3951(4)	–	12,5276(9)
La ₆ Mg _{23+x} Sn _{1-x}	Zr ₆ Zn ₂₃ Si	<i>Fm 3 m</i>	<i>cF120</i>	14,7131(2)	–	–
La ₃₉ Mg ₁₃ Sn ₄₈	<i>m...</i>	12,591(5)	6,102(2), $\beta = 92,06(3)^\circ$	8,157(2)
La ₄₉ Mg ₂₂ Sn ₂₉
β -La ₅ Sn ₃ Mg _x (0 ≤ <i>x</i> < 0,5)	Mn ₅ Si ₃	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP16</i>	9,406(2)	–	6,923(2)
	Hf ₅ CuSn ₃		<i>hP17</i>	9,459(2)	–	6,988(3)
Ti ₅ Sn ₃ Mg _x (0 ≤ <i>x</i> < 0,4)	Mn ₅ Si ₃	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP16</i>	7,996(3)	–	5,420(3)
	Hf ₅ CuSn ₃		<i>hP16,8</i>	8,0708(7)	–	5,4902(9)
~TiMgSb (TiMg _{0,65} Sb _{0,83})	MgAgAs	<i>F4 3m</i>	<i>cF12</i>	6,2143(4)	–	–

Диференційний термічний аналіз зразків. Встановлено, що поліморфний перехід β -Ti₆Sn₅ ↔ α -Ti₆Sn₅ відбувається при температурі 380 °С, перитектична реакція Ti₂Sn₃ при 769 °С. Поліморфний перехід β -La₅Sn₃ ↔ α -La₅Sn₃ характеризується співіснування двох модифікацій через дифузійні обмеження в твердому стані без характерних піків поліморфного перетворення на кривих нагрівання чи охолодження.

Дослідження магнітних властивостей сполуки α -Tb₃Sn₇ (власний структурний тип, просторова група *Stmtt*, *a* = 4,3633(5) Å, *b* = 4,4378(5) Å, *c* = 26,336(4) Å) показало, що вона зазнає антиферомагнітного впорядкування нижче 30 К, а за вищих температур залежність магнітної сприйнятливості від температури підпорядковується закону Кюрі-Вейса. Парамагнітна температура Кюрі θ_p становить –40,8 К, а обчислений магнітний момент 9,56 μ_B є близьким до магнітного моменту йону Tb³⁺.

Кристалічна структура твердого розчину LaMg_{3-x}Sn_x – для складу LaMg_{2,66}Sn_{0,34} (СТ BiF₃, ПГ *Fm 3 m*, *a* = 7,4982(4) Å, *V* = 421,57(4) Å³), параметри атомів: La (4b) 0 1/2 0, $U_{eq} = 0,0004(18)$ Å², $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0,004(18)$ Å², $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Å²; Mg1 (4a) 0 0 0, $U_{eq} = 0,0021(6)$ Å², $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0,0001(6)$ Å², $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Å²; Mg2 (8c) 1/2 1/2 1/2, $U_{iso} = 0,0039(5)$ Å², *G* = 0,83; Sn (8c) 1/2 1/2 1/2, $U_{iso} = 0,0039(5)$ Å², *G* = 0,17; найбільший пік / яма: 2,480 / -2,705 $\bar{e} / \text{Å}^3$; $R_1 = 0,0694$, $wR_2 = 0,1571$ (метод монокристалу).

Кристалічна структура твердого розчину La₂Mg_{17-x}Sn_x – для складу La₂Mg_{16,74}Sn_{0,14} (СТ Th₂Ni₁₇, ПГ *P6₃/mmc*, *a* = 10,3911(3) Å, *c* = 10,2702(3) Å, *V* = 960,36(5) Å³), параметри атомів: La1 (2d) 1/3 2/3 3/4, $U_{eq} = 0,0080(8)$ Å², $U_{11} = U_{22} = 0,0085(9)$ Å², $U_{33} = 0,0072(11)$ Å², $U_{12} = 0,0042(5)$ Å², $U_{13} = U_{23} = 0$ Å²; La2 (2b) 0 0 3/4, $U_{eq} = 0,0209(8)$ Å², $U_{11} = U_{22} = 0,0190(9)$ Å², $U_{33} = 0,0248(11)$ Å², $U_{12} = 0,0095(5)$ Å², $U_{13} = U_{23} = 0$ Å²; Mg1 (12j) 0,3279(4) 0,9663(6) 1/4, $U_{eq} = 0,0171(12)$ Å², $U_{11} = 0,013(2)$ Å², $U_{22} = 0,019(2)$ Å², $U_{33} = 0,011(2)$ Å², $U_{12} = 0,0014(15)$ Å², $U_{13} = U_{23} = 0$ Å²; Mg2 (12k) 0,16366(17), 0,3273(3), 0,5205(4), $U_{eq} = 0,0154(11)$ Å², $U_{11} = 0,0097(17)$ Å², $U_{22} = 0,020(3)$ Å², $U_{33} = 0,020(2)$ Å², $U_{12} = 0,0099(13)$ Å², $U_{13} = 0,0008(6)$ Å², $U_{23} = 0,0016(12)$ Å²; Mg3 (6g) 0 1/2 1/2, $U_{eq} = 0,0124(12)$ Å², $U_{11} = 0,0081(17)$ Å², $U_{22} = 0,021(3)$ Å², $U_{33} = 0,013(2)$ Å²,

$U_{12} = 0,0103(15) \text{ \AA}^2$, $U_{13} = 0,0004(10) \text{ \AA}^2$, $U_{23} = 0,001(2) \text{ \AA}^2$; Mg4 (4f) 1/3 2/3 0,6020(7), $U_{iso} = 0,0309(17) \text{ \AA}^2$, $G = 0,87$; Sn (4f) 1/3 2/3 0,6020(7), $U_{iso} = 0,0309(17) \text{ \AA}^2$, $G = 0,07$; найбільший пік / яма: 1,454 / -1,317 $\bar{e} / \text{ \AA}^3$; $R_1 = 0,0918$, $wR_2 = 0,2303$ (метод монокристалу).

Кристалічна структура сполуки $\text{La}_6\text{Mg}_{23+x}\text{Sn}_{1-x}$ – для складу $\text{La}_6\text{Mg}_{23,96}\text{Sn}_{0,04}$ (СТ $\text{Zr}_6\text{Zn}_{23}\text{Si}$, ПГ $Fm\bar{3}m$, $a = 14,7131(2) \text{ \AA}$, $V = 3185,02(7) \text{ \AA}^3$), параметри атомів: La (24e) 0,20543(8) 0 0, $U_{eq} = 0,0170(4) \text{ \AA}^2$, $U_{11} = 0,0204(7) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = U_{33} = 0,0153(5) \text{ \AA}^2$, $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0 \text{ \AA}^2$; Mg1 (24d) 0 1/4 1/4, $U_{eq} = 0,0174(14) \text{ \AA}^2$, $U_{11} = 0,012(3) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = U_{33} = 0,020(2) \text{ \AA}^2$, $U_{12} = U_{13} = 0 \text{ \AA}^2$, $U_{23} = -0,001(3) \text{ \AA}^2$; Mg2 (32f) 0,3781(2) 0,3781(2) 0,3781(2), $U_{eq} = 0,0219(13) \text{ \AA}^2$, $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0,0219(13)$, $U_{12} = U_{13} = U_{23} = -0,0001(14) \text{ \AA}^2$; Mg3 (32f) 0,1703(2) 0,1703(2) 0,1703(2), $U_{eq} = 0,0190(13) \text{ \AA}^2$, $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0,0190(13)$, $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0,0001(14) \text{ \AA}^2$; Mg4 (4a) 0 0 0, $U_{eq} = 0,010(3) \text{ \AA}^2$, $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0,010(3) \text{ \AA}^2$, $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0 \text{ \AA}^2$; Sn (4b) 1/2 1/2 1/2, $U_{iso} = 0,040(5) \text{ \AA}^2$, $G = 0,04$; Mg (4b) 1/2 1/2 1/2, $U_{iso} = 0,040(5) \text{ \AA}^2$, $8G = 0,96$; найбільший пік / яма: 1,048 / -1,327 $\bar{e} / \text{ \AA}^3$; $R_1 = 0,0442$, $wR_2 = 0,0553$ (метод монокристалу).

Кристалічна структура сполуки $\sim\text{TiMgSb}$ – для складу $\text{TiMg}_{0,65}\text{Sb}_{0,83}$ (СТ MgAgAs , ПГ $F\bar{4}3m$, $a = 6,1988(3) \text{ \AA}$, $V = 239,99(5) \text{ \AA}^3$), параметри атомів: Ti (4c) 1/4 1/4 1/4, $B_{iso} = 0,98(2) \text{ \AA}^2$; Mg (4a) 0 0 0, $B_{iso} = 2,95(8) \text{ \AA}^2$, $G = 0,65$; Sb (4b) 1/2 1/2 1/2, $B_{iso} = 0,92(3) \text{ \AA}^2$, $G = 0,83$; $R_B = 0,128$, $R_F = 0,081$ (метод порошку).

У четвертому розділі наведені результати дослідження електрохімічного включення літію, магнію та водню у кристалічну ґратку чистих компонентів та інтерметалідів (літування, гідрування, магніювання).

У табл. 2 наведені результати електрохімічного літування чистих компонентів: Mg, Al, Sn, Sb, що проводилося для порівняння з властивостями Mg-, Al-, Sn-, Sb-вмісних інтерметалідів. Лише у випадку магнію простежуємо утворення протяжного твердого розчину включення, в усіх інших випадках – часткове заміщення атомів компонента на літій. При вмісті літію більше 4,5 ат. % відбувається утворення сполуки Li_3Mg_5 (СТ власний, ПГ $I4/m$, $a = 6,8476(8) \text{ \AA}$, $c = 9,716(4) \text{ \AA}$, $V = 455,5(6) \text{ \AA}^3$), яка має здатність до оборотного делітування.

Таблиця 2 Результати електрохімічного літування чистих компонентів

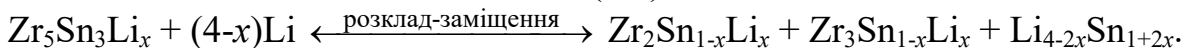
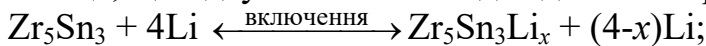
Долітування	Після літування	$\Delta V/V, \%$	Li/ф.о.	ат. % Li
Mg $a = 3,2049(4) \text{ \AA}$, $c = 5,2066(8) \text{ \AA}$, $V = 46,31(4) \text{ \AA}^3$	MgLi_x $a = 3,2091(4) \text{ \AA}$, $c = 5,2098(6) \text{ \AA}$, $V = 46,46(4) \text{ \AA}^3*$	0,32	0,045	4,50
Al $a = 4,0374(2) \text{ \AA}$, $V = 65,81(1) \text{ \AA}^3$	Al_{1-x}Li_x $a = 4,0413(1) \text{ \AA}$, $V = 66,00(1) \text{ \AA}^3*$	0,29	0,011	1,10
Sn $a = 5,816(2) \text{ \AA}$, $c = 3,173(8) \text{ \AA}$, $V = 107,35(5) \text{ \AA}^3$	Sn_{1-x}Li_x $a = 5,812(2) \text{ \AA}$, $c = 3,170(2) \text{ \AA}$, $V = 107,08(2) \text{ \AA}^3*$	-0,25	<0,001	0,10
Sb $a = 4,3096(3) \text{ \AA}$, $c = 11,246(1) \text{ \AA}$, $V = 180,90(2) \text{ \AA}^3$	Sb_{1-x}Li_x $a = 4,2965(4) \text{ \AA}$, $c = 11,222(2) \text{ \AA}$, $V = 179,40(3) \text{ \AA}^3*$	-0,83	0,010	1,00

* – утворюються проміжні фази як продукти реакцій заміщення

Продуктами заміщення *p*-елементів на літій є у випадку алюмінію дві проміжні фази: Li_2Al_3 (СТ власний, ПГ $R\bar{3}m$, $a = 4,5160(8) \text{ \AA}$, $c = 14,239(9) \text{ \AA}$, $V = 251,4(1) \text{ \AA}^3$) та Li_3Al (СТ Cu_3Au , ПГ $Pm\bar{3}m$, $a = 4,0222(4) \text{ \AA}$, $V = 65,07(2) \text{ \AA}^3$), у випадку стануму – одна фаза Li_5Sn_2 (власний СТ, ПГ $R\bar{3}m$, $a = 4,756(3) \text{ \AA}$, $c = 19,807(8) \text{ \AA}$, $V = 388,00(5) \text{ \AA}^3$), у випадку стибію – дві бінарні сполуки Li_2Sb (СТ Mg_2Ga , ПГ $P\bar{6}2c$, $a = 7,934(2) \text{ \AA}$, $c = 6,547(4) \text{ \AA}$, $V = 356,9(2) \text{ \AA}^3$) та $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ (СТ BiF_3 , ПГ $Fm\bar{3}m$, $a = 6,5671(6) \text{ \AA}$, $V = 283,2(1) \text{ \AA}^3$).

У табл. 3 наведені деякі характеристики досліджених сплавів як анодних матеріалів у прототипах Li-іонних хімічних джерел електричної енергії. Sn-вмісні фази утворюють більшої протяжності розчини включення, ніж Sb-вмісні фази. У структурі Mn_5Si_3 атоми перехідного чи рідкісноземельного металу займають два положення $4d(1/3, 2/3, 0)$ та $6g(x, 0, 1/4)$, атоми *p*-елементів займають положення $6g(x, 0, 1/4)$, тоді як для включення літію вакантними (достатнього розміру) є пустоти $2b(0, 0, 0)$. При граничному складі твердих розчинів утворюється надструктура типу Hf_5CuSn_3 . Подане значення кількості Літію у формульній одиниці чи атомних відсотках стосується оборотної кількості, обчисленої при процесах делітування.

Реакції, що відбуваються на аноді під час електрохімічного літування:



Послідовність двох електрохімічних процесів (включення атомів у пустоти структури та подальший розклад структури із заміщенням Sn на Li) чітко видно із першої зарядної кривої (рис. 2, *a*). В процесах магніювання характер залежності є подібним до літування, має характерний злам на залежності потенціал – вміст Li / Mg. Для фаз із граничними складами (або близьких до них) уточнили кристалічну структуру методом Рітвельда.

Кристалічна структура Zr_5Sn_3 : СТ Mn_5Si_3 , ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,4576(4) \text{ \AA}$, $c = 5,7797(3) \text{ \AA}$, координати атомів: Zr1 ($4d$) $1/3$ $2/3$ 0 , Zr2 ($4g$) $0,2468(2)$ 0 $1/4$, Sn ($4g$) $0,6074(2)$ 0 $1/4$, Li ($2b$) 0 0 0 , $R_F = 0,0279$; $R_B = 0,0470$; $R_P = 0,0425$; $R_{wp} = 0,0611$; $\chi^2 = 2,81$ (метод порошку).

Кристалічна структура $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Li}_{0,5}$: СТ Hf_5CuSn_3 , ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,5058(2) \text{ \AA}$, $c = 5,8036(2) \text{ \AA}$, координати атомів: Zr1 ($4d$) $1/3$ $2/3$ 0 , Zr2 ($4g$) $0,2446(2)$ 0 $1/4$, Sn ($4g$) $0,6052(2)$ 0 $1/4$, Li ($2b$) 0 0 0 ; $R_F = 0,0261$; $R_B = 0,0424$; $R_P = 0,0312$; $R_{wp} = 0,0423$; $\chi^2 = 1,37$ (метод порошку).

Кристалічна структура $\text{Y}_5\text{Sn}_3\text{Li}$ – для складу $\text{Y}_{55,6}\text{Sn}_{33,3}\text{Li}_{11,1}$ (СТ Hf_5CuSn_3 , ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,9056(2) \text{ \AA}$, $c = 6,5143(1) \text{ \AA}$, $V = 447,429(16) \text{ \AA}^3$), координати атомів: Y1 ($4d$) $1/3$ $2/3$ 0 , Y2 ($4g$) $0,2696(1)$ 0 $1/4$, Sn ($6g$) $0,63130(8)$ 0 $1/4$, Li ($2b$) 0 0 0 ; $R_1 = 0,0252$, $wR_2 = 0,0607$ (метод монокристалу).

У табл. 4 наведені результати РФА сплавів та протяжність твердих розчинів на основі фаз з літієм, синтезованих електрохімічним шляхом. Для фаз Ti_2Sn (СТ $\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$, ПГ $P6_3/mmc$) $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ (СТ власний, ПГ $P6_3/mmc$), Ti_2Sn_3 (СТ власний, ПГ $Cmca$), Ti_3Sb (СТ Cr_3Si , ПГ $Pm\bar{3}n$), Zr_3Sn (СТ Cr_3Si , ПГ $Pm\bar{3}n$), Zr_3Sb (СТ Ni_3P , ПГ $I\bar{4}$), Ti_5Sb_3 (СТ Y_5Bi_3 , ПГ $Pnma$), (СТ $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$, ПГ $Pnma$), TbSn_2 (СТ ZrSi_2 , ПГ $Cmcm$) Mg_2Sn (СТ BiF_3 , ПГ $Fm\bar{3}m$), $\text{Mg}_3\text{Sn}_{1,67}$ (СТ власний, ПГ $R\bar{3}m$) утворюються тверді розчини заміщення, в яких *p*-елемент є частково заміщений на літій. У випадку Ti_3Sn (СТ Mg_3Cd , ПГ $P6_3/mmc$) утворюється твердий розчин включення атомів літію у структуру, у випадку $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ (СТ La_2O_3 , ПГ $P\bar{3}m$)

заміщення атомів літію відбувається в положеннях атомів магнію та стибію одночасно.

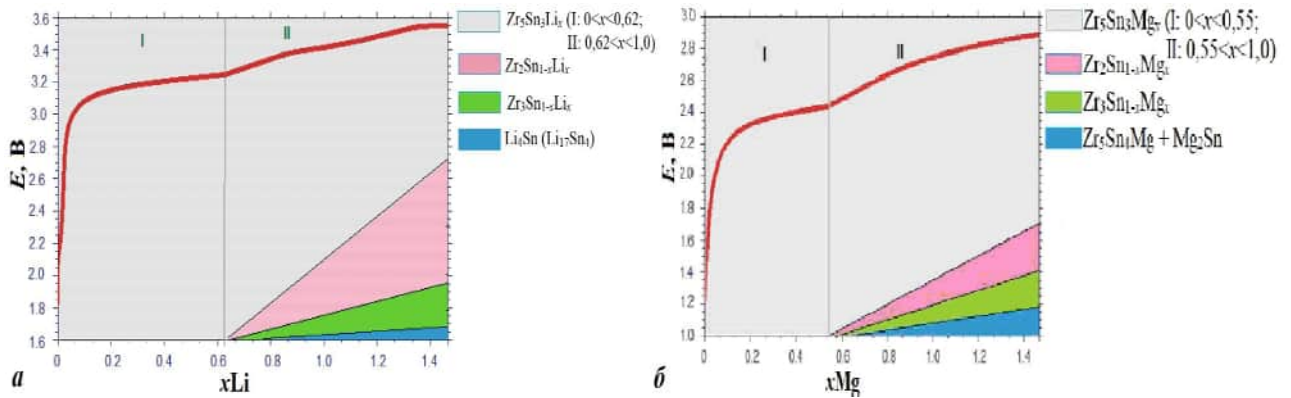


Рисунок 2 Перша зарядна крива для Li-іонного (а) та Mg-іонного (б) ХДЄЄ з електродом на основі Zr_5Sn_3

Таблиця 3 Характеристика деяких електродних зразків зі структурою типу Mn_5Si_3

До літування	Після літування	$\Delta V/V, \%$	Li/ф.о.	ат. % Li
Zr_5Sn_3 $a = 8,453(2) \text{ \AA}, c = 5,790(2) \text{ \AA}$ $V = 358,2(2) \text{ \AA}^3$	$Zr_5Sn_{3-y}Li_x$ $a = 8,475(1) \text{ \AA}, c = 5,810(1) \text{ \AA}$ $V = 361,3(1) \text{ \AA}^{3*}$	0,87	0,650	8,13
$\beta-Zr_5Sb_3$ $a = 8,532(2) \text{ \AA}, c = 5,814(2) \text{ \AA}$ $V = 366,5(1) \text{ \AA}^3$	$\beta-Zr_5Sb_3Li_x$ $a = 8,542(1) \text{ \AA}, c = 5,827(2) \text{ \AA}$ $V = 368,3(1) \text{ \AA}^3$	0,49	0,100	1,25
Ti_5Sn_3 $a = 7,996(3) \text{ \AA}, c = 5,420(3) \text{ \AA}$ $V = 300,1(2) \text{ \AA}^3$	$Ti_5Sn_{3-y}Li_x$ $a = 8,009(1) \text{ \AA}, c = 5,426(1) \text{ \AA}$ $V = 301,4(1) \text{ \AA}^{3*}$	0,43	0,150	1,88
Tb_5Sn_3 $a = 8,9075(5) \text{ \AA}, c = 6,5023(4) \text{ \AA}$ $V = 446,80(5) \text{ \AA}^3$	$Tb_5Sn_{3-y}Li_x$ $a = 8,9229(4) \text{ \AA}, c = 6,5221(4) \text{ \AA}$ $V = 449,71(4) \text{ \AA}^{3*}$	0,65	0,400	5,00
Tb_5Sb_3 $a = 8,9313(7) \text{ \AA}, c = 6,2887(9) \text{ \AA}$ $V = 434,43(7) \text{ \AA}^3$	$Tb_5Sb_{3-y}Li_x$ $a = 8,9125(4) \text{ \AA}, c = 6,2853(7) \text{ \AA}$ $V = 432,37(5) \text{ \AA}^{3*}$	-0,47	0,200	2,50
$\beta-La_5Sn_3$ $a = 9,4351(1) \text{ \AA}, c = 6,9611(1) \text{ \AA}$ $V = 536,66(1) \text{ \AA}^3$	$\beta-La_5Sn_3Li_x$ $a = 9,4443(3) \text{ \AA}, c = 6,9677(2) \text{ \AA}$ $V = 538,21(2) \text{ \AA}^3$	0,29	0,400	5,00
La_5Sb_3 $a = 9,3352(8) \text{ \AA}, c = 6,519(1) \text{ \AA}$ $V = 492,05(9) \text{ \AA}^3$	$La_5Sb_{3-y}Li_x$ $a = 9,298(2) \text{ \AA}, c = 6,495(3) \text{ \AA}$ $V = 486,3(3) \text{ \AA}^{3*}$	-1,17	0,100	1,25

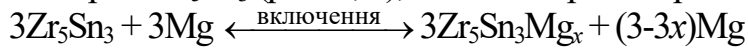
* – присутні фази Li_xSn_y чи Li_xSb_y , як продукти реакцій заміщення p -елементів на Li

У табл. 5 наведено результати електрохімічного літування бінарної фази $LaSn_3$ (процес заряду при 0,5 мА для збереження структури вихідного матеріалу) та твердих розчинів на її основі. Експериментальні значення питомої ємності (струм заряджання 2,0 мА) для електродів на основі $La(Sn,Mg)_3Li_x$: 92 мА·год / г; $LaSn_3Li_x$: 81 мА·год / г; $(La,Tb)Sn_3Li_x$: 60 мА·год / г; $La(Mg,Sn,Sb)_3$: 40 мА·год / г; $La(Sn,Sb)_3$: 18 мА·год / г. Атоми рідкісноземельного металу займають у структурі положення $1a$ (0 0 0), атоми p -елемента чи статистичної суміші на їх основі – положення $3c$ (0 1/2 1/2), атоми Li займають октаедричні пустоти $1b$ (1/2 1/2 1/2). При включенні атомів літію в октаедричні пустоти при граничному складі утворюється надструктура типу перовскіту $CaTiO_3$.

У табл. 6 наведені результати електрохімічного гідрування для бінарних інтерметалідів та твердих розчинів на основі $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ та $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$, що кристалізуються у структурному типі $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (склад твердих розчинів приймали за склад шихти; склад деяких фаз встановлювали методом ЕДРС). Структурний тип $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ характеризується існуванням двох положень для великих атомів: $2b$ (0, 0, 1/4) і $2c$ (1/3, 2/3, 1/4) та чотирьох положень для атомів перехідного металу: $4f$ (1/3, 2/3, z), $6g$ (1/2, 0, 0), $12i$ (1/3, 0, 1/4) і $12k$ (x , $2x$, 0). Пустоти, розміри яких є придатними для включення Гідрогену, є двох типів: октаедричні $6h$ (x , $2x$, 1/4) та тетраедричні $12i$ (x , 0, 0).

Для окремих сплавів отримали вольтамперні залежності (циклічні вольтамперограми та потенціо-кінетичні поляризаційні криві), а саме: для фази $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{Al}$ потенціал корозії рівний $E_{\text{кор}} = -0,565$ В, для чотирикомпонентних сплавів $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{Li}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}$ та $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,6}\text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,8}$ значення потенціалу корозії становить $E_{\text{кор}} = -0,410$ В та $E_{\text{кор}} = -0,550$ В, відповідно. Для твердого розчину $\text{Tb}_2\text{Ni}_{12}\text{Co}_5$ $E_{\text{кор}} = -0,420$ В. Електродні матеріали є хімічно інертними в розчині електроліту в інтервалах потенціалу від (-0,5)–(-0,4) до (+0,5)–(+0,6) В. Найбільший вплив на корозійну стійкість та ефективність електрохімічних процесів мають s - (Li, Mg) та p - (Sb, Bi) компоненти. Сплав $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,6}\text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,8}$ демонструє 95 % кулонівської ефективності після 50 циклів, $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,2}\text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,6}\text{Sb}_{0,6}$ демонструє ~83 % кулонівської ефективності після 100 циклів заряд-розряду. При кількості включеного гідрогену до 4 Н / ф.о. ємність електродів досягає 80-90 мА·год / г.

Дослідження механізму електрохімічного магніювання є інструментально легшим, порівняно із літуванням, так як методом ЕДРС можна встановити вміст магнію у кожній фазі після магніювання. Реакції, які відбуваються при магніюванні на електроді Zr_5Sn_3 (рис. 2, б), можна зобразити рівняннями:



Таблиця 4 Характеристика деяких електродних зразків на основі Sn,Sb-вмісних фаз

До літування	Після літування	$\Delta V/V$, %	Li / ф.о.	ат. % Li
Ti_3Sn $a = 5,901(1) \text{ \AA}$, $c = 4,745(1) \text{ \AA}$, $V = 143,09(7) \text{ \AA}^3$; α-Ti (сліди) $a = 2,949(1) \text{ \AA}$, $c = 4,709(2) \text{ \AA}$, $V = 35,49(2) \text{ \AA}^3$	Ti_3SnLi_x $a = 5,922(2) \text{ \AA}$, $c = 4,749(1) \text{ \AA}$, $V = 144,28(8) \text{ \AA}^3$; α-Ti (сліди) $a = 2,947(1) \text{ \AA}$, $c = 4,723(2) \text{ \AA}$, $V = 35,52(2) \text{ \AA}^3$	0,83 0,08	~0,1	~2,5
Ti_2Sn $a = 4,6596(3) \text{ \AA}$, $c = 5,6918(6) \text{ \AA}$, $V = 107,02(2) \text{ \AA}^3$	$\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Li}_x$ $a = 4,6506(3) \text{ \AA}$, $c = 5,6770(6) \text{ \AA}$, $V = 106,33(1) \text{ \AA}^3*$	-0,64	< 0,001	~0,03
β-Ti_6Sn_5 $a = 9,2259(3) \text{ \AA}$, $c = 5,7047(3) \text{ \AA}$, $V = 420,52(3) \text{ \AA}^3$	β-$\text{Ti}_6\text{Sn}_{5-y}\text{Li}_y$ $a = 9,2070(6) \text{ \AA}$, $c = 5,6988(6) \text{ \AA}$, $V = 418,36(5) \text{ \AA}^3*$	-0,51	0,133	1,21
Ti_2Sn_3 $a = 5,9422(4) \text{ \AA}$, $b = 19,907(1) \text{ \AA}$, $c = 7,0130(9) \text{ \AA}$, $V = 829,6(1) \text{ \AA}^3$	$\text{Ti}_2\text{Sn}_{3-x}\text{Li}_x$ $a = 5,9305(8) \text{ \AA}$, $b = 19,890(2) \text{ \AA}$, $c = 7,002(1) \text{ \AA}$, $V = 826,0(2) \text{ \AA}^3*$	-0,43	0,084	1,68
Zr_3Sn $a = 5,623(1) \text{ \AA}$, $V = 177,8(2) \text{ \AA}^3$; Zr_5Sn_3 $a = 8,450(3) \text{ \AA}$, $c = 5,772(3) \text{ \AA}$, $V = 356,9(3) \text{ \AA}^3$	$\text{Zr}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Li}_x$ $a = 5,613(3) \text{ \AA}$, $V = 176,8(2) \text{ \AA}^3$; $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Li}_x$ $a = 8,468(3) \text{ \AA}$, $c = 5,801(2) \text{ \AA}$, $V = 360,3(3) \text{ \AA}^3*$	-0,56 0,95	< 0,001	~0,03

Mg₂Sn $a = 6,7585(1) \text{ \AA}, V = 308,71(1) \text{ \AA}^3$; Mg₃Sn_{1,67} $a = 13,2150(9) \text{ \AA}, c = 13,3391(8) \text{ \AA},$ $V = 2017,4(3) \text{ \AA}^3$; Sn $a = 5,8232(3) \text{ \AA}, c = 3,1790(3) \text{ \AA},$ $V = 107,80(1) \text{ \AA}^3$	Mg₂Sn_{1-x}Li_x $a = 6,7330(2) \text{ \AA}, V = 305,23(3) \text{ \AA}^3$; Mg₃Sn_{1,67-x}Li_x $a = 13,165(1) \text{ \AA}, c = 13,313(2) \text{ \AA},$ $V = 1998,5(5) \text{ \AA}^3$; Sn_{1-x}Li_x $a = 5,8069(3) \text{ \AA}, c = 3,1671(4) \text{ \AA},$ $V = 106,79(2) \text{ \AA}^3*$	-1,13			
TbSn₂ $a = 4,3925(6) \text{ \AA}, b = 16,258(3) \text{ \AA},$ $c = 4,2996(6) \text{ \AA}, V = 307,06(6) \text{ \AA}^3$	TbSn₂Li_x $a = 4,3997(5) \text{ \AA}, b = 16,271(2) \text{ \AA},$ $c = 4,3040(5) \text{ \AA}, V = 308,13(5) \text{ \AA}^3*$	0,35	< 0,001	~0,2	~6,7
Ti₃Sb $a = 5,214(1) \text{ \AA}, V = 141,77(10) \text{ \AA}^3$	Ti₃Sb_{1-x}Li_x $a = 5,206(2) \text{ \AA}, V = 141,10(1) \text{ \AA}^3*$	-0,47	< 0,001		~0,03
Ti₅Sb₃ $a = 10,169(9) \text{ \AA}, b = 8,342(2) \text{ \AA},$ $c = 7,146(1) \text{ \AA}, V = 606,2(7) \text{ \AA}^3$; Ti_{10,84}Sb_{7,73} $a = 14,86(4) \text{ \AA}, b = 5,572(9) \text{ \AA},$ $c = 17,64(4) \text{ \AA}, V = 1462(3) \text{ \AA}^3$	Ti₅Sb_{3-x}Li_x $a = 10,17(1) \text{ \AA}, b = 8,21(2) \text{ \AA},$ $c = 7,14(2) \text{ \AA}, V = 596,6(9) \text{ \AA}^3$; Ti_{10,84}Sb_{7,73-x}Li_x $a = 14,62(2) \text{ \AA}, b = 5,596(3) \text{ \AA},$ $c = 17,69(3) \text{ \AA}, V = 1448(2) \text{ \AA}^3$	-1,58	< 0,001		~0,05
Zr₃Sb $a = 11,319(4) \text{ \AA}, c = 5,662(3) \text{ \AA},$ $V = 725,5(5) \text{ \AA}^3$	Zr₃Sb_{1-x}Li_x $a = 11,258(5) \text{ \AA}, c = 5,630(3) \text{ \AA},$ $V = 713,7(5) \text{ \AA}^3*$	-1,63	0,050		1,25
α-Mg₃Sb₂ $a = 4,5545(1) \text{ \AA}, c = 7,2114(4) \text{ \AA},$ $V = 129,551(8) \text{ \AA}^3$; Sb_{1-x}Mg_x $a = 4,3127(6) \text{ \AA}, c = 11,136(2) \text{ \AA},$ $V = 179,39(4) \text{ \AA}^3$	α-Mg_{3-x}Sb_{2-x}Li_x $a = 4,5498(4) \text{ \AA}, c = 7,180(1) \text{ \AA},$ $V = 128,73(3) \text{ \AA}^3$; Sb_{1-x-y}Mg_xLi_y $a = 4,2936(6) \text{ \AA}, c = 11,181(3) \text{ \AA},$ $V = 178,51(5) \text{ \AA}^3*$	-0,63	0,006		0,12

* – у зразках присутні фази Li_xSn_y чи Li_xSb_y, як продукти реакцій заміщення р-елементів на Li

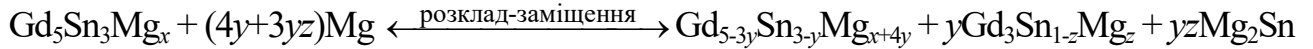
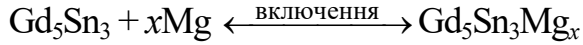
Таблиця 5 Характеристика електродних зразків зі структурою типу AuCu₃

До літування	Після літування	$\Delta V/V, \%$	Li / ф.о.	ат. % Li
LaSn₃ $a = 4,7693(2) \text{ \AA}, V = 108,48(1) \text{ \AA}^3$	LaSn₃Li_x $a = 4,7848(4) \text{ \AA}, V = 109,54(3) \text{ \AA}^3$	0,98	0,210	5,25
La(Sn,Mg)₃ $a = 4,7597(4) \text{ \AA}, V = 107,82(2) \text{ \AA}^3$	La(Sn,Mg)₃Li_x $a = 4,7660(9) \text{ \AA}, V = 108,26(7) \text{ \AA}^3$	0,41	0,200	5,00
(La,Tb)Sn₃ $a = 4,7468(2) \text{ \AA}, V = 106,96(1) \text{ \AA}^3$	(La,Tb)Sn₃Li_x $a = 4,7725(5) \text{ \AA}, V = 108,70(4) \text{ \AA}^3$	1,63	0,160	4,00
La(Sn,Sb)₃ $a = 4,7405(6) \text{ \AA}, V = 106,53(4) \text{ \AA}^3$	La(Sn,Sb)₃Li_x $a = 4,7425(9) \text{ \AA}, V = 106,66(7) \text{ \AA}^3$	0,12	0,050	1,25
La(Mg,Sn,Sb)₃ $a = 4,7424(5) \text{ \AA}, V = 106,66(4) \text{ \AA}^3$	La(Mg,Sn,Sb)₃Li_x $a = 4,7601(8) \text{ \AA}, V = 107,85(5) \text{ \AA}^3$	1,12	0,110	2,75

Кристалічна структура Zr₅Sn₃Mg_{0,5}: СТ Hf₅CuSn₃, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,5049(3) \text{ \AA}, c = 5,8022(2) \text{ \AA}$, координати атомів: Zr1 (4d) 1/3 2/3 0, Zr2 (6g) 0,2438(2) 0 1/4, Sn (6g) 0,6045(2) 0 1/4, Mg (2b) 0 0 0; $R_F = 0,0304$; $R_B = 0,0486$; $R_P = 0,0461$; $R_{wp} = 0,0634$; $\chi^2 = 3,61$ (метод порошку).

Кристалічна структура Zr₅Sn₃Mg_{0,6}: СТ Hf₅CuSn₃, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,5082(2) \text{ \AA}, c = 5,8179(1) \text{ \AA}$, координати атомів: Zr1 (4d) 1/3 2/3 0, Zr2 (6g) 0,2714(2) 0 1/4, Sn (6g) 0,6314(1) 0 1/4, Mg (2b) 0 0 0; $R_1 = 0,0376$; $wR_2 = 0,0945$ (метод монокристалу).

На основі бінарних сполук Y₅Sn₃ та Gd₅Sn₃ утворюються тверді розчини включення з утворенням надструктури Y₅Sn₃Mg_{0,8} та Gd₅Sn₃Mg_{0,8} при граничному складі. Реакції, які відбуваються при магніюванні на електроді Gd₅Sn₃ (з Y₅Sn₃-вмісним електродом аналогічно), можна зобразити рівняннями:



Кристалічна структура $\text{Y}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_{0,8}$: СТ Hf_5CuSn_3 , ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,9057(2) \text{ \AA}$, $c = 6,5137(1) \text{ \AA}$, $V = 447,398(2) \text{ \AA}^3$, координати атомів: Y1 (4d) 1/3 2/3 0, Y2 (6g) 0,2702(2) 0 1/4, Sn (6g) 0,63115(1) 0 1/4, Mg (2b) 0 0 0; найбільший пік / яма: 1,230 / -1,602 $\bar{e} / \text{ \AA}^3$; $R_1 = 0,0397$; $wR_2 = 0,0972$ (метод монокристалу).

Кристалічна структура $\text{Gd}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_{0,8}$: СТ Hf_5CuSn_3 , ПГ $P6_3/mcm$, $a = 9,0422(4) \text{ \AA}$, $c = 6,5997(1) \text{ \AA}$, $V = 467,31(3) \text{ \AA}^3$, координати атомів: Gd1 (4d) 1/3 2/3 0, Gd2 (6g) 0,2510(1) 0 1/4, Sn (6g) 0,6069(1) 0 1/4, Mg (2b) 0 0 0; найбільший пік / яма: 1,043 / -1,336 $\bar{e} / \text{ \AA}^3$; $R_1 = 0,0213$; $wR_2 = 0,0650$ (метод монокристалу).

Таблиця 6 Характеристика електродних зразків на основі фаз зі структурою $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$

Фази / гібриди	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\Delta V/V, \%$	$H_{\text{зр}} / \text{ ф.о.}$	$H_{\text{роз}} / \text{ ф.о.}$	$Q_{\text{роз}} / \text{ мА}\cdot\text{год}$	$\eta, \%$
$\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ $\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{H}_x$	10,339(1) 10,365(1)	10,259(1) 10,303(2)	949,7(2) 958,8(2)	0,96	1,58	0,430	0,136	31,6
$\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Sn}$ $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{SnH}_x$	10,3478(6) 10,3629(8)	10,2728(7) 10,2888(9)	952,6(1) 956,9(1)	0,45	1,04	0,486	0,101	20,8
$\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Sb}$ $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{SbH}_x$	10,311(1) 10,330(4)	10,214(1) 10,218(4)	940,6(2) 944,3(8)	0,39	1,73	0,491	0,170	34,6
$\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{NiH}_x$	10,329(2) 10,381(3)	10,236(2) 10,279(4)	945,8(3) 959,3(6)	1,43	1,92	0,450	0,173	38,4
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}\text{H}_x$	8,3129(5) 8,367(1)	8,0184(7) 8,067(1)	479,87(5) 489,1(1)	1,92	1,10	0,55	4,00	50,0
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,5}\text{Li}_{1,5}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,5}\text{Li}_{1,5}\text{H}_x$	8,3148(2) 8,3540(3)	8,0388(3) 8,0624(5)	481,32(2) 487,29(3)	1,24	1,66	1,43	8,60	86,0
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{Li}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{Li}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{H}_x$	8,3115(2) 8,344(1)	8,0286(3) 8,051(2)	480,32(2) 485,5(1)	1,08	1,60	1,46	9,15	91,5
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,6}\text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,8}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,6}\text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,8}\text{H}_x$	8,3129(4) 8,3488(5)	8,0384(4) 8,0593(6)	481,08(4) 486,49(6)	1,12	1,58	1,50	9,50	95,0
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,5}\text{Mg}_{1,5}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,5}\text{Mg}_{1,5}\text{H}_x$	8,335(1) 8,380(1)	8,063(2) 8,083(2)	485,2(1) 491,7(1)	1,34	1,49	1,14	6,10	76,3
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{Al}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{AlH}_x$	8,3677(4) 8,425(2)	7,9965(6) 8,037(2)	484,89(5) 494,0(2)	1,88	1,61	1,09	6,78	67,8
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{Ge}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{GeH}_x$	8,3323(7) 8,3836(8)	8,0395(9) 8,0694(9)	483,39(7) 491,17(7)	1,61	1,66	1,05	6,31	63,1
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{Sn}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16}\text{SnH}_x$	8,356(2) 8,380(2)	8,126(4) 8,143(3)	491,4(3) 495,2(2)	0,77	1,20	0,63	4,20	52,5
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,8}\text{Sb}_{1,2}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,8}\text{Sb}_{1,2}\text{H}_x$	8,3893(4) 8,4383(6)	8,0907(6) 8,142(1)	493,14(4) 502,09(7)	1,81	1,64	1,24	7,55	75,5
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,2}\text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,6}\text{Sb}_{0,6}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15,2}\text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,6}\text{Sb}_{0,6}\text{H}_x$	8,3519(9) 8,384(1)	8,0544(9) 8,087(1)	486,56(9) 492,3(1)	1,18	1,61	1,48	9,18	91,8
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{16,2}\text{Bi}_{0,8}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16,2}\text{Bi}_{0,8}\text{H}_x$	8,3434(9) 8,388(1)	8,052(1) 8,056(1)	485,4(1) 491,0(1)	1,15	1,83	1,46	7,98	79,8
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{12}\text{Co}_5$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{12}\text{Co}_5\text{H}_x$	8,3476(7) 8,374(2)	8,041(1) 8,077(3)	485,25(9) 490,5(2)	1,08	1,65	0,98	5,95	59,5
$\text{Tb}_2\text{Ni}_{16,2}\text{Zn}_{0,8}$ $\text{Tb}_2\text{Ni}_{16,2}\text{Zn}_{0,8}\text{H}_x$	8,3186(5) 8,3498(5)	8,0498(9) 8,0559(8)	482,41(6) 486,41(6)	0,83	1,65	1,18	7,14	71,4

Значення кулонівської ефективності є усередненим за даними 30-50 циклів заряд-розряду.

У п'ятому розділі проведено аналіз характеру взаємодії компонентів у досліджених системах, порівняння цих систем між собою та з раніше вивченими спорідненими системами, розглянуто закономірності утворення тернарних сполук, визначено вплив легуючого компонента на електрохімічні характеристики інтерметалідів, інтерпретовано результати розрахунку функції електронної густини для пояснення хімічного зв'язку у фазах та моделювання їхніх фізико-хімічних властивостей.

Аналіз взаємодії компонентів у споріднених системах. Системи $R\text{-Mg}\text{-}\{\text{Sn}, \text{Sb}\}$ є недостатньо добре вивченими, що імовірно, пов'язано із проблемами синтезу магнієвих сплавів. Для багатьох систем досі не побудовані ізотермічні перерізи та не виявлені всі тернарні сполуки. Системи $R\text{-Mg}\text{-}\text{Sn}$ здебільшого досліджували на предмет утворення сполук зі стехіометрією RMgSn та RMgSn_2 (табл. 5), у випадку Sb -вмісних систем систематичного дослідження не проводили, відомо лише про існування 6 тернарних сполук. Для деяких сполук з Yb та Eu ці фази є ізоструктурними до Ca -вмісних фаз, що демонструє залежність утворення сполук не лише від розмірного фактору, але й від електронного (типова валентність для цих елементів II). Тверді розчини, що утворюються у цих системах, характеризуються утворенням статистичної суміші (Mg, Sn). При аналізі тернарних сполук перехідних елементів варто зазначити, що домінуючим при утворенні сполук є електронний фактор. У системах із перехідним металом (табл. 6) найбільш поширеним структурним типом для станідів та стибідів аналізованих систем є MgAgAs .

Таблиця 5 Ступінь вивченості та кількість вивчених тернарних сполук у системах $R\text{-Mg}\text{-}\{\text{Sn}, \text{Sb}\}$, де R – рідкісноземельний метал

		Рідкісноземельний метал														
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Mg	Sn	$\Delta/3^*$	$\Delta/8\#$	-/2	-/2	-/2	-/2	-/2	-/3*	-/2	-/2	-/2	-/2	-/2	-/1	-/2
	Sb	-/0	-/3	-/0	-/0	-/0	-/0	-/1	-/0	-/0	-/0	-/0	-/0	-/0	-/2	-/0

* – впорядкований твердий розчин як тернарна фаза, Δ – побудований ізотермічний переріз діаграми стану; # – при 500 °C присутні 8 сполук, в нашій роботі при 400 °C – 6 тернарних фаз.

Таблиця 6 Ступінь вивченості та кількість вивчених тернарних сполук у системах $T\text{-Mg}\text{-}\{\text{Sn}, \text{Sb}\}$, T – перехідний метал III періоду, Zr, Hf

		Перехідний метал											
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Hf
Mg	Sn	-/	$\Delta/1^*$	-/	-/	$\Delta/2$	-/	-/1	-/2	$\Delta/2$	$\Delta/0$	$0/1^*$	-/
	Sb	-/	$\Delta/1$	-/	-/	$0/1$	-/	-/1	-/1	-/1	-/	-/	-/

Вплив легуючого компонента на електрохімічні властивості сплавів. На рис. 3 зображено залежності питомої ємності матеріалу та кулонівської ефективності від кількості циклів роботи ХДЕЕ. Наприклад, електродний матеріал на основі Zr_5Sn_3 у літій-іонному акумуляторі демонструє 140-160 $\text{mA}\cdot\text{год} / \text{г}$, в магній-іонному 90-110 $\text{mA}\cdot\text{год} / \text{г}$. Кулонівська ефективність при інтеркаляції літію на момент 40-го циклу залишається на рівні 90%, при інтеркаляції магнію – 85 %.

Заміщення Sn на Sb навіть в межах одного структурного типу дає відчутний вплив, а саме – не відбувається повне насичення зразка літієм, а проходить взаємодія атомів літію із атомами стибію з утворенням бінарних Li_xSb_y фаз, крім того відбувається заміщення атомів Sb на Li. Підтвердженням цього є зменшення параметрів елементарної комірки та зменшення вмісту стибію у зразку (за результатами ЕДРС). Для металогідридних прототипів акумуляторів найбільший вплив на властивості має легування літієм, магнієм або їхньою сумішшю, стибієм та бісмутом. При цьому зростає як кількість включеного водню, кулонівська ефективність процесу, так і корозійна стійкість.

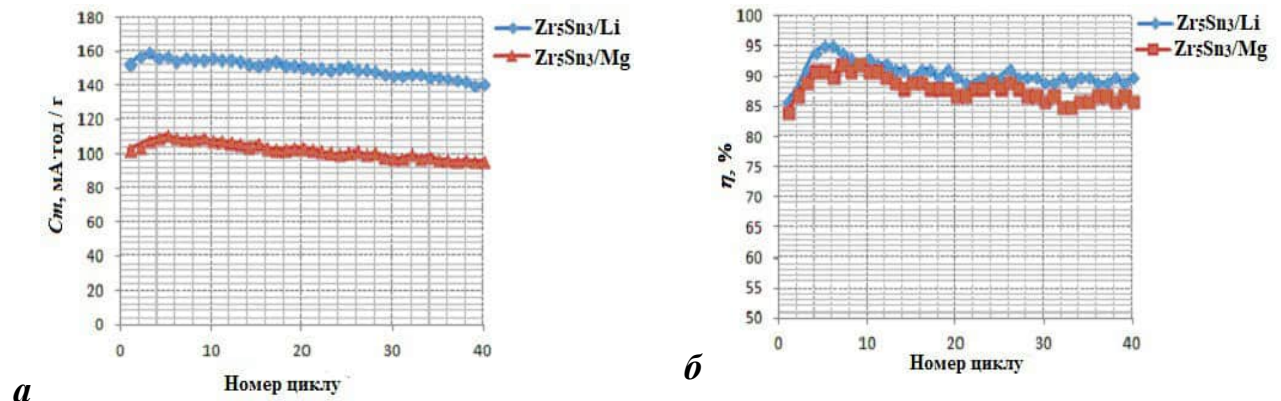


Рисунок 3 Залежність ємності електродів (а) та кулонівської ефективності (б) від числа циклів

Електронні структури. За результатами розрахунку функції електронної локалізації (ТВ-LMTO-ASA) у тернарній сполуці LaMgSn (структурний тип TiNiSi , просторова група $Pnma$) відбувається часткове зміщення електронної густини до атомів Mg і Sn. Така делокалізація електронної густини спричиняє утворення шарів полікатиону $\text{La}^{\delta+}$ та поліаніону $[\text{MgSn}]^{\delta-}$ в просторі, хоч домінуючий тип зв'язку є металічний (рис. 4, з). При аналізі електронної структури сполуки LaMgSn_2 (структурний тип власний, просторова група $I42m$) спостерігаємо скорені віддалі між атомами Sn1–Sn1, $d = 2,948 \text{ \AA}$, що характеризується підвищеним значенням інтегральної заселеності орбітального Гамільтоніану $-i\text{COHP} = 1,918 \text{ eV}$. Це вказує на утворення ковалентних зв'язків між цими атомами. Міжатомна віддаль Sn1–Sn2 є дещо більшою, тип зв'язку є металічний ($d = 3,214 \text{ \AA}$, $-i\text{COHP} = 0,879 \text{ eV}$). Рівень Фермі характеризується незначною заселеністю енергетичними станами (рис. 4, г). Домінуючий тип зв'язку є металічний, хоч не виключається присутність ковалентного.

Кількісні характеристики взаємодії між атомами використали для моделювання фізико-хімічних властивостей досліджених фаз. Моделювання електронних структур бінарної Zr_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3) та тернарних сполук $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Li}$, $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Mg}$ (СТ Hf_5CuSn_3) з повністю заповненими октаедрами проводили, використовуючи метод лінійної комбінації атомних орбіталей в апроксимації молекулярний орбіталей (LT-LMTO-ASA). Включення атомів магнію в структуру спричиняє деякий перерозподіл електронної густини, яка є зосередженою між атомами цирконію та магнію. Взаємодія між атомами Li та Zr в октаедрі є значно меншою за величиною енергії ($-i\text{COHP} = 0,414 \text{ eV}$) у порівнянні із взаємодією атомів Mg та Zr ($-i\text{COHP} = 1,62 \text{ eV}$) (рис. 4 а-в). Ці структурні та енергетичні характеристики взаємодії можуть призводити до зменшення дифузії магнію в матеріалі електродів. Експериментально підтверджено, що під час демагніювання (при процесах розряду) із електрода $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ кількість магнію, що

виходить із октаедрів, та його мобільність, є набагато нижчою, так як необхідна значна енергія для компенсації енергії притягання атомів Mg до атомів Zr.

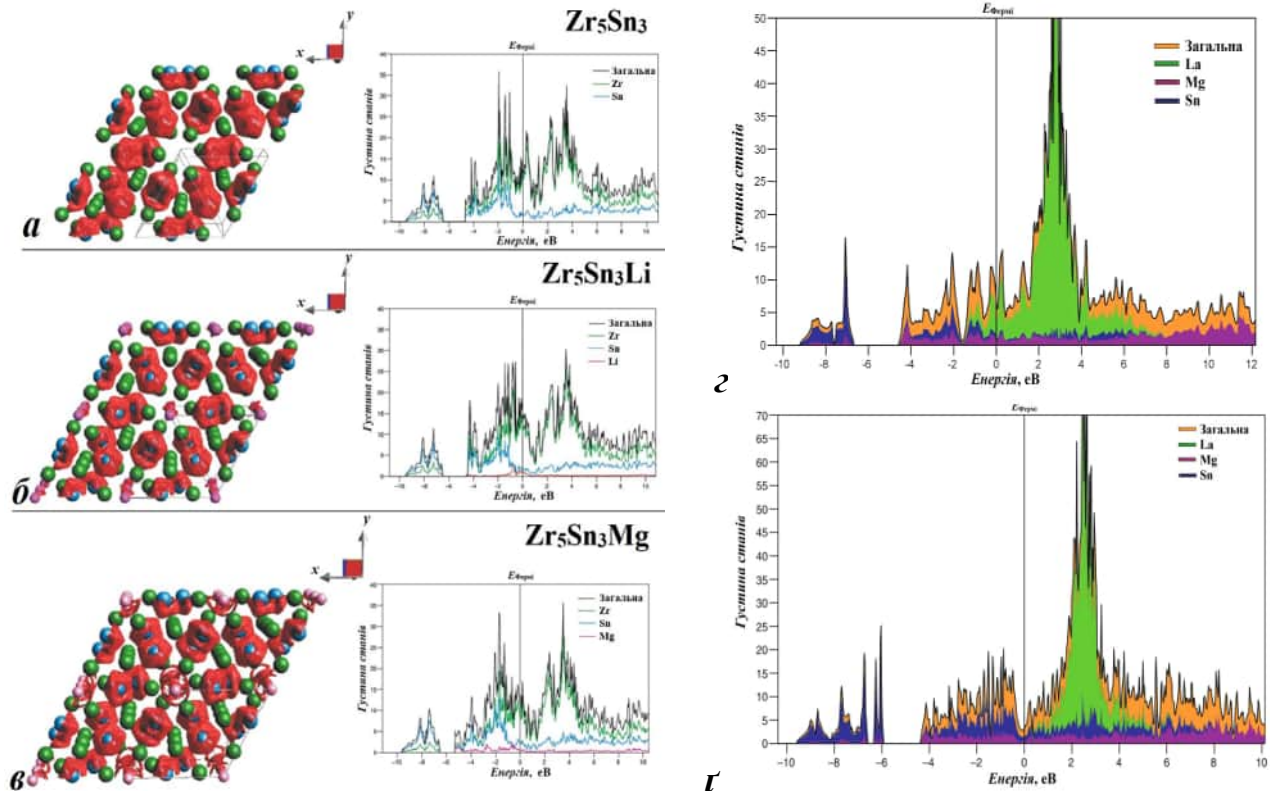


Рисунок 4 Результати розрахунку електронної структури фаз Zr_5Sn_3 (а), Zr_5Sn_3Li (б), Zr_5Sn_3Mg (в) сполук $LaMgSn$ (г) $LaMgSn_2$ (д)

ВИСНОВКИ

1. На основі експериментального визначення складу сплавів встановлено, що вибір методу синтезу магнієвих сплавів залежить від компонентного складу зразка. Найбільш придатними методами, які забезпечують найменші втрати магнію, є твердофазний (спікання, використовуючи чисті компоненти чи лігатуру) та сплавлення пресованої шихти з компонентів. За допомогою методів рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, високотемпературної рентгенівської дифракції, диференційно-термічного аналізу вперше вивчено взаємодію компонентів та проведено пошук нових інтерметалідів у системах $\{La, Tb, Ti, Zr\}-Mg-\{Sn, Sb\}$, для окремих із них, а саме $La-Mg-Sn$, $Ti-Mg-Sn$ та $Ti-Mg-Sb$, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в повному концентраційному інтервалі, а також досліджено тверді розчини на основі бінарного інтерметаліду Tb_2Ni_{17} . За результатами диференціального термічного аналізу та високотемпературної рентгенівської дифракції у двокомпонентній системі $Ti-Sn$ уточнено температуру поліморфного перетворення $\alpha-Ti_6Sn_5 \leftrightarrow \beta-Ti_6Sn_5$, що становить $380\text{ }^\circ\text{C}$ та температуру утворення бінарної сполуки Ti_2Sn_3 за перитектичною реакцією, що становить $769\text{ }^\circ\text{C}$.
2. За результатами уточнення кристалічної структури методами порошку та монокристалу та аналізу міжатомних віддалей встановлено, що синтезовані сполуки і тверді розчини характеризуються здебільшого металічним типом зв'язку між атомами. У більшості випадків, для обмежених твердих розчинів

на основі бінарних фаз спостерігається утворення статистичних сумішей (Mg, Sn) чи (Mg, Sb), що пояснюється близькими значеннями їхніх атомних радіусів. Встановлено, що збільшення вмісту *p*-елементів (Sn, Sb) у структурах призводить до появи частки ковалентного зв'язку.

3. Встановлено, що на ефективність електрохімічного літування досліджених фаз найбільший вплив мають їхня структура та фізико-хімічні характеристики компонентів. Найбільш придатними для електрохімічного літування є фази, які при включенні літію у структури бінарних сполук, утворюються впорядковані тверді розчини – надструктури: $Mn_5Si_3 \Rightarrow Hf_5CuSn_3$ та $AuCu_3 \Rightarrow CaTiO_3$.
4. На основі даних рентгенофазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії зразків після електрохімічного літування, встановлено, що здатність до заміщення компонентів сплаву на літій та зменшення ємності електродних матеріалів зростає у ряду: $Mg < Al \approx Sn \ll Sb$. Процеси заміщення атомів *p*-елементу на Li супроводжуються утворенням Li-вмісних бінарних сполук. Електродний матеріал на основі Zr_5Sn_3 демонструє ємність 160-140 мА·год / г у літій-іонному ХДЕЕ та 110-90 мА·год / г в магній-іонному ХДЕЕ.
5. На основі результатів дослідження кулонівської ефективності гідрування та корозійної стійкості сплавів встановлено, найбільший вплив на їхню корозійну стабільність та ефективність електрохімічних процесів здійснюють *s*- (Li, Mg) та *p*- (Al, Sb, Bi) елементи. Сплави на основі La_2Mg_{17} характеризуються невеликим значенням кулонівської ефективності та кількістю включеного Гідрогену; сплави на основі Tb_2Ni_{17} демонструють вищі значення кількостей включеного Гідрогену та розрядної ємності. Максимальне значення кулонівської ефективності, що вдалося отримати, досягає 95 % для сплаву $Tb_2Ni_{15,6}Li_{0,6}Mg_{0,8}$ впродовж 50 циклів дослідження; сплав на основі $Tb_2Ni_{15,2}Li_{0,6}Mg_{0,6}Sb_{0,6}$ демонструє кулонівську ефективність на рівні 83 % після 100 циклів дослідження.
6. За результатами розрахунку електронної структури сполуки $LaMgSn$ встановлено, що електронна густина сконцентрована навколо атомів Mg та Sn, що може пояснювати деяку ковалентну взаємодію між ними (полікатіонні $La^{\delta+}$, поліаніонні $[MgSn]^{\delta-}$ шари). Густина станів на рівні Фермі для сполуки $LaMgSn$ вказує на домінуючий металічний тип провідності. У сполуці $LaMgSn_2$ виявили частку ковалентного зв'язку, що проявляється в зменшених міжатомних віддальях (Sn1–Sn1) та підвищеній величині енергії між ними ($-iCOHP = 1,918$ eV). Густина станів на рівні Фермі вказує на домінуючий металічний тип зв'язку із невеликою часткою ковалентного.
7. За результатами розрахунку функції локалізації електронної густини для твердих розчинів $Zr_5Sn_3M_x$ ($M = Li, Mg$) встановлено міцніше зв'язування між атомами Zr та Mg ($-iCOHP = 1,62$ eV), ніж між Zr та Li ($-iCOHP = 0,414$ eV). Експериментально підтверджено, що більше значення енергії взаємодії між атомами спричиняє слабшу мобільність магнію у фазі (магніювання-демагніювання), що відображається значеннями електрохімічних характеристик.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Stetskiy A. Structural peculiarities and electrochemical properties of R_5M_3 ($R = La, Gd; M = Ge, Sn$) doped by lithium / A. Stetskiy, V. Kordan, I. Tarasiuk, O. Zelinska, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2014. – Vol. 7, No. 1/2. – P. 106-111.

Особистий внесок здобувача: проведення електрохімічного літійування сплавів та обробка результатів електрохімічних досліджень здійснювалися самостійно, обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів.

2. Balińska A. Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr_5Sn_3 / A. Balińska, V. Kordan, R. Misztal, V. Pavlyuk // J. Solid State Electrochem. – 2015. – Vol. 19, No. 8. – P. 2481-2490.

Особистий внесок здобувача: синтез деяких зразків, вимірювання деяких електрохімічних властивостей здійснювалися самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

3. Kowalczyk G. Lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R = Y$ and Gd) alloys / G. Kowalczyk, V. Kordan, A. Stetskiy, V. Pavlyuk // Intermetallics. – 2016. – Vol. 70. – P. 53-60.

Особистий внесок здобувача: проведення електрохімічного літійування та деяких електрохімічних досліджень здійснювалося самостійно; обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося спільно з усіма авторами.

4. Kordan V. Electrochemical lithiation of the Ti_5M_3 , Ti_3M and Zr_3M ($M = Sn, Sb$) binary intermetallics / V. Kordan, O. Zelinska, V. Pavlyuk, I. Oshchapovsky, R. Serkiz // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9, No. 1/2. – P. 84-91.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання дифрактограм, рентгенофазовий аналіз сплавів, проведення електрохімічних досліджень здійснювалися самостійно; отримання СЕМ-зображень та ЕДРС зразків спільно з інж. Серкізом Р.Я.; обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів; написання та оформлення статті спільно з доц. Зелінською О.Я.

5. Kordan V. Electrochemical hydrogenation of $Tb_2Ni_{17-x}M_x$ ($M = Mg, Sn$) phases / V. Kordan, O. Zelinska, V. Pavlyuk, V. Nytko, R. Serkiz // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9, No. 3/4. – P. 153-157.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифрактограм здійснювалися спільно з студ. Ниткою В.В., проведення рентгенофазового аналізу, проведення електрохімічних досліджень самостійно; отримання СЕМ-зображень та ЕДРС зразків спільно з інж. Серкізом Р.Я.; обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів; написання та оформлення статті проводилося спільно з доц. Зелінською О.Я.

6. Кордан В. Електрохімічне літування магнію та олова / В. Кордан, В. Павлюк, О. Зелінська // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57, Ч. 1. – С. 148-154.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання дифрактограм, рентгенофазовий аналіз зразків, проведення електрохімічних досліджень, написання та оформлення статті здійснювалися самостійно; обговорення результатів проводилося спільно з усіма авторами.

7. Кордан В. Реакції включення, розкладу та заміщення під час електрохімічної інтеркаляції літію у структури сполук Tb_5Sn_3 та Tb_5Sb_3 / В. Кордан, О. Зелінська, В. Павлюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2017. – Вип. 58, Ч. 1. – С. 108-116.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання дифрактограм, проведення рентгенофазового аналізу, проведення електрохімічних досліджень, написання та оформлення статті здійснювалися самостійно; обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів.

8. Тарасюк І. 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 // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2017. – Вип. 58, Ч. 1. – С. 117-123.

Особистий внесок здобувача: проведення електрохімічних досліджень спільно із наук. сп. Тарасюком І.І. та студ. Стецьків І.А.; написання та оформлення статті спільно із наук. сп. Тарасюком І.І., обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Кордан В. М. Структурні та електрохімічні характеристики твердого розчину $LaSn_{3-x}Mg_x$ / В. М. Кордан, О. Я. Зелінська, В. В. Павлюк // Тези доповідей: XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участі закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – С. 193. (стендова доповідь).
2. Кордан В. Електрохімічне літування фаз Zr_5Sn_3 та $Zr_5NiSn_{3-x}Mg_x$ / В. Кордан, О. Зелінська, В. Павлюк // Збірник наукових праць: XV Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015», 24-27 травня 2015 р. – Львів, 2015. – С. 225. (стендова доповідь).

3. Pavlyuk V. Thermal and electrochemical insertion magnesium into Zr_5Sn_3 / V. Pavlyuk, **V. Kordan**, A. Balińska, R. Misztal // Збірник наукових праць: XV Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015», 24-27 травня 2015 р. – Львів, 2015. – С. 232. (стендова доповідь).
4. Stetskiy A. Electrochemical lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R = Y, Gd$) alloys / A. Stetskiy, **V. Kordan**, G. Kowalczyk, B. Rożyńska-Kielbik // Збірник наукових праць: XV Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 24-27 травня 2015 року). – С. 233. (стендова доповідь).
5. Zelinska O. Synthesis, structure and electrochemical hydrogenation of the $RCo_{5-x}Zn_x$ intermetallics / O. Zelinska, O. Hay, **V. Kordan**, V. Pavlyuk // Program and book of abstracts: The XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12-15 September 2015. – Lviv, 2015. – P. 14. (усна доповідь).
6. **Kordan V.** Electrochemical insertion of lithium into tin and magnesium / **V. Kordan**, V. Pavlyuk, O. Zelinska // Program and book of abstracts: The XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12-15 September 2015. – Lviv, 2015). – P. 117. (стендова доповідь).
7. **Kordan V. M.** Effect of lithium and aluminium on the electrochemical hydrogenation of magnesium / **V. M. Kordan**, V. V. Pavlyuk, O. Ya. Zelinska, R. Ya. Serkiz // Збірник тез доповідей: Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодні», 29-30 березня 2016 р. – Вінниця, 2016. – С. 73. (стендова доповідь).
8. **Kordan V. M.** Electrochemical insertion of lithium into Ti_3Sn / **V. M. Kordan**, O. I. Prokopyuk, V. V. Pavlyuk, O. Ya. Zelinska, R. Ya. Serkiz // Тези доповідей: VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2016», 18-20 квітня 2016 р. – Харків, 2016. – С. 15-16. (стендова доповідь).
9. Pavlyuk V. Hydrogenation, structural and electrochemical properties of $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ / V. Pavlyuk, W. Ciesielski, D. Kulawik, G. Kowalczyk, A. Balińska, W. Prochwicz, A. Folentarska, N. Pavlyuk, **V. Kordan** // Collected Abstracts: XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 25-29 September 2016. – Lviv, 2016. – P. 121. (стендова доповідь).
10. **Kordan V. M.** Electrochemical hydrogenation of $Tb_2Ni_{17-x}M_x$ ($M = Mg, Sn$) phases / **V. M. Kordan**, V. V. Nytko, O. Ya. Zelinska, V. V. Pavlyuk, R. Ya. Serkiz // Collected Abstracts: XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 25-29 September 2016. – Lviv, 2016. – P. 125. (стендова доповідь).
11. Стецьків І. А. Електрохімічне гідрування сплавів $TbCo_{4.8}M_{0.1}Li_{0.1}$ ($M = Ge, Sn$) / І. А. Стецьків, І. І. Тарасюк, **В. М. Кордан**, В. В. Павлюк. // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 28-29 жовтня 2016 р. – Луцьк, 2016. – С. 143-145. (стендова доповідь).
12. **Kordan V. M.** Electrochemical synthesis of the hydrides $Tb_2Ni_{17-x}Li_xH_y$ and $Tb_2Ni_{17-x-y}Li_xMg_zH_z$ / **V. M. Kordan**, V. V. Nytko, O. Ya. Zelinska, V. V. Pavlyuk, R. Ya. Serkiz // Book of Abstracts: X Ukrainian Scientific Conference for Students and Young Scientists with International Participation «Current Chemical Problems», 27-29 March 2017. – Vinnytsia, 2017. – P. 90. (стендова доповідь).
13. **Kordan V. M.** Electrochemical insertion of lithium into binary phases with $TiAl_3$ -type of structure / **V. M. Kordan**, O. R. Zhyshkovych, N. M. Davydyuk, O. Ya. Zelinska, V. V. Pavlyuk, R. Ya. Serkiz // Тези доповідей: IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017», 18-20 квітня 2017 р. – Харків, 2017. – С. 18-19. (стендова доповідь).
14. **Кордан В.** Система $Mg-Ti-Sn$ при 400 °С, електрохімічні властивості деяких бінарних сполук / **В. Кордан**, О. Прокопюк, Д. Ганжа, О. Зелінська, В. Павлюк, Р. Серкіз // Збірник наукових праць: XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017», 28-31 травня 2017 р. – Львів, 2017. – С. У17. (усна доповідь).
15. **Кордан В.** Структурні та електрохімічні властивості твердих розчинів на основі Tb_2Ni_{17} / **В. Кордан**, В. Нитка, О. Зелінська, І. Тарасюк, І. Ощаровський, В. Павлюк, Р. Серкіз // Збірник наукових праць: XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017», 28-31 травня 2017 р. – Львів, 2017. – С. Н51. (стендова доповідь).
16. **Kordan V.** The investigation of magnetic susceptibility of compound $\alpha-Tb_3Sn_7$ / **V. Kordan**, I. Oshchapovsky, B. Harbrecht, C. Pietzonka, V. Pavlyuk // Abstracts: The European Conference Physics of Magnetism (PM'17), 26-30 June 2017. – Poznan, Poland, 2017. – P. 130. (стендова доповідь).

АНОТАЦІЯ

Кордан В. М. Синтез, структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем {La, Tb, Ti, Zr}–Mg–{Sn, Sb} та твердих розчинів на основі Tb₂Ni₁₇. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія» (102 – Хімія). – Львівський національний університет імені Івана Франка. Львів, 2017. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, високотемпературної рентгенівської дифракції, диференційно-термічного аналізу вперше вивчено взаємодію компонентів та проведено пошук нових інтерметалідів у системах {La, Tb, Ti, Zr}–Mg–{Sn, Sb}, для окремих із них, а саме, La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn та Ti–Mg–Sb, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при 400 °С в повному концентраційному інтервалі, а також досліджено тверді розчини на основі Tb₂Ni₁₇. Встановлено, що метод синтезу магнієвих сплавів залежить від компонентного складу зразка, найбільш придатними методами є твердофазний (спікання, використовуючи чисті компоненти чи лігатуру) та сплавляння пресованої шихти з компонентів. У більшості випадків в обмежених твердих розчинах на основі бінарних сполук утворюється статистична суміш (Mg, Sn) чи (Mg, Sb), що пояснюється близьким значенням їхніх атомних радіусів. Використовуючи диференціальний термічний аналіз та високо температурну рентгенівську дифракцію встановлено температури поліморфного перетворення β-Ti₆Sn₅ ↔ α-Ti₆Sn₅ та температуру утворення бінарної фази Ti₂Sn₃. Вперше уточнено кристалічну структуру низки сполук та твердих розчинів методом порошку, кристалічну структуру 6 фаз визначено методом монокристалу; встановлено межі існування низки твердих розчинів включення та заміщення на основі бінарних сполук; досліджено електрохімічне магніювання бінарних сполук зі структурою Mn₅Si₃; досліджено процеси електрохімічне літування для сполук зі структурними типами Mn₅Si₃, AuCu₃, деяких Al-, Sn-, Sb-вмісних інтерметалідів; досліджено електрохімічне гідрування фаз на основі твердих розчинів La₂Mg_{17-x}T_x, Tb₂Ni_{17-x}M_x зі структурою Tb₂Ni₁₇ та твердих розчинів із структурою CaCu₅. Використовуючи результати розрахунку функції електронної локалізації, вперше інтерпретували тип хімічного зв'язку у 5 сполуках.

Ключові слова: інтерметалічна сполука; кристалічна структура; твердий розчин; електрохімічне гідрування, літування, магніювання; хімічні джерела електричної енергії; рентгенівська дифракція; енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

АННОТАЦИЯ

Кордан В. М. Синтез, структурные и электрохимические характеристики интерметаллидов систем {La, Tb, Ti, Zr}–Mg–{Sn, Sb} и твердых растворов на основе Tb₂Ni₁₇. Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (доктора философии) по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия»

(102 – Химия). – Львовский национальный университет имени Ивана Франко. Львов, 2017. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко.

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, высокотемпературной рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа впервые изучено взаимодействие компонентов в системах $\{La, Tb, Ti, Zr\}-Mg-\{Sn, Sb\}$, а для систем $La-Mg-Sn$, $Ti-Mg-Sn$ и $Ti-Mg-Sb$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ построены изотермические сечения их диаграмм состояния в полном концентрационном интервале, также исследованы твердые растворы на основании Tb_2Ni_{17} . Установлено, что метод синтеза магниевых сплавов зависит от компонентного состава образца, наиболее подходящими методами является твердофазный (спекание, используя чистые компоненты или лигатуру), плавка прессованной шихты из компонентов. В большинстве случаев в ограниченных твердых растворах на основе бинарных соединений образуется статистическая смесь (Mg, Sn) или (Mg, Sb) , что объясняется близким значением их атомных радиусов. Используя дифференциальный термический анализ и высокотемпературную рентгеновскую дифракцию, установлено температуры полиморфного превращения $\beta-Ti_6Sn_5 \leftrightarrow \alpha-Ti_6Sn_5$ и температуру образования бинарной фазы Ti_2Sn_3 . Впервые уточнено кристаллическую структуру ряда соединений и твердых растворов, кристаллическую структуру 6 фаз определено методом монокристалла; установлены границы существования ряда твердых растворов включения и замещения на основе бинарных соединений; исследовано электрохимическое магнирование бинарных соединений со структурой Mn_5Si_3 ; исследовано электрохимическое литирование для соединений со структурными типами Mn_5Si_3 , $AuCu_3$, Al -, Sn -, Sb -содержащих соединений; исследовано электрохимическое гидрирование фаз на основе твердых растворов $La_2Mg_{17-x}T_x$, $Tb_2Ni_{17-x}M_x$ со структурой Th_2Ni_{17} и твердых растворов со структурой $CaCu_5$. Используя результаты расчета функции электронной локализации, впервые интерпретировали тип химической связи в 5 соединениях.

Ключевые слова: интерметаллические соединения; кристаллическая структура; твердый раствор; электрохимическое гидрирование, литирование, магнирование; химические источники электрической энергии; рентгеновская дифракция; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

SUMMARY

Kordan V.M. Synthesis, structural and electrochemical characteristics of intermetallic systems of $\{La, Tb, Ti, Zr\}-Mg-\{Sn, Sb\}$ and solid solutions on the basis of Tb_2Ni_{17} . – Manuscript.

Thesis for a degree of Candidate of Sciences in Chemistry (doctor of philosophy) in specialty 02.00.01 “Inorganic Chemistry” (102 – Chemistry). – Ivan Franko National University of Lviv. Lviv, 2017. – Ivan Franko National University of Lviv.

For the first time, the interaction of components of the systems $\{La, Tb, Ti, Zr\}-Mg-\{Sn, Sb\}$, the isothermal section of phase diagram at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for the $La-Mg-Sn$, $Ti-Mg-Sn$ and $Ti-Mg-Sb$ systems and the solid solution on the base of Tb_2Ni_{17} were studied using methods of the powder X-ray and single crystal X-ray diffraction analysis, energy dispersion X-ray spectroscopy, differential thermal analysis, high-temperature X-ray

diffraction. As a result, isothermal sections of their phase diagrams were built in the full concentration range. It has been established that the method of the synthesis of magnesium alloys depends on the component composition of the sample, the most suitable methods for synthesis Mg-containing phases are solid-phase (using pure components or ligatures) and arc melting of the pressed mixture from the components. In most cases, in a limited solid solutions based on binary phases have a statistical mixture (Mg, Sn) or (Mg, Sb), it can be explained by similar values of atomic radii. The temperature of the polymorphic transformation $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5 \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ and the temperature of the formation of the binary phase Ti_2Sn_3 by peritectic reaction were established using differential thermal analysis and high temperature X-ray diffraction. For the first time, the crystal structure for 6 phases determined and refined by the single crystal method; the crystal structure of a number of compounds and solid solutions has been refined by powder method; the ranges of homogeneity of a number of solid solutions of inclusion and substitution based on binary compounds have been established. Electrochemical magnesiumation of binary compounds with Mn_5Si_3 -type of structure (Zr_5Sn_3 , Y_5Sn_3 , Gd_5Sn_3) were investigated. It is established that two successive reactions have occurred during electrochemical magnesiumation: insertion Mg-atoms in the octahedral voids of structure and substitution-decomposition of initial structure with forming different Mg-containing phases including Mg_2Sn . Electrochemical lithiation of a number of compounds that contained Mg, Al, Sn, and Sb also demonstrated combination reaction of inclusion and substitution. The solid solution based on LaSn_3 doped by Mg demonstrated specific discharge capacity of 92 mA·h / g. The most suitable structure type for lithiation are Mn_5Si_3 and AuCu_3 that first at the limiting composition of intercalated of Mg forms a superstructure of Hf_5CuSn_3 and in the case of AuCu_3 -type of structure perovskite CaTiO_3 -type of structure is occurred. Electrochemical hydrogenation of phases on the basis of solid solutions $\text{La}_2\text{Mg}_{17-x}\text{T}_x$, $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{M}_x$ with the $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type of structure and solid solutions with the CaCu_5 -type of structure demonstrated that doping component influence on amount of absorbed hydrogen and corrosion stability of phases. Doped by Li, Mg, Sb, Bi improved essentially the characteristics of electrode materials. It is established that $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15.6}\text{Li}_{0.6}\text{Mg}_{0.8}$ demonstrated a Coulomb efficiency of 95 % during 50 cycles of charge-discharge processes and solid solution $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15.2}\text{Li}_{0.6}\text{Mg}_{0.6}\text{Sb}_{0.6}$ demonstrated a Coulomb efficiency of 83 % after 100 cycles of charge-discharge. Using the results of the calculation of the electron localization function and energy of interaction in the structure (TB-LMTO-ASA) at the first time the type of chemical bond and type of electric conductivity for 5 compounds (LaMgSn , LaMgSn_2 , Zr_5Sn_3 , $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Li}$, $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Mg}$) were interpreted.

Key words: intermetallic compound; crystal structure; solid solution; electrochemical hydrogenation, lithiation, magnesiumation; chemical power sources; X-ray diffraction; energy dispersive X-ray spectroscopy.