



Uniwersytet
Humanistyczno-Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie

Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych

Dziedzina nauk chemicznych
Dyscyplina chemia

Grzegorz Kowalczyk

**Nowe stopy układów (Sm, Gd)-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn) dla
systemów magazynowania wodoru oraz ogniów wodorkowych**

Rozprawa doktorska

Promotor: Prof. dr hab. Volodymyr Pavlyuk

Promotor pomocniczy: dr Beata Rożdżyńska-Kiełbik

Przyjąłem dnia 25-05-2020

Częstochowa, 2020

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowania promotorowi prof. dr hab. Volodymyrowi Pavlyukowi za całą przekazaną mi przez te lata wiedzę oraz wszelką pomoc, a także za życzliwość i miłą atmosferę.

Dziękuję również promotorowi pomocniczemu, dr Beacie Rożdżyńskiej - Kielbik za wielokrotnie okazywaną pomoc i konsultację naukową.

W tym miejscu chcę też wyrazić wdzięczność mgr Agnieszce Balińskiej za lata współpracy i wszelką pomoc.

Chciałbym podziękować także wszystkim kolegom i koleżankom dzięki którym ta praca powstała.

Szczególne podziękowania należą się mojej żonie za cierpliwość oraz wyrozumiałość.

Dorobek naukowy powiązany z realizacją pracy doktorskiej:

Artykuły naukowe:

1. A. Stetskiv, B. Rożdżyńska-Kiełbik, **G. Kowalczyk**, W. Prochwicz, P. Siemion, V. Pavlyuk
The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of $LaT_{5-x}M_x$ ($T=Co, Ni$ and $M=Al, Ge, Li$) phases
Solid State Sciences, 2014, 38, 35-41
2. **G. Kowalczyk**, V. Kordan, A. Stetskiv, V. Pavlyuk
Lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R=Y$ and Gd) alloys
Intermetallics, 2016, 70, 53-60
3. V. Kordan, V. Nytko, **G. Kowalczyk**, A. Balińska, O. Zelinska, R. Serkiz, V. Pavlyuk
Influence of doping elements on the electrochemical hydrogenation efficiency of the Tb_2Ni_{17} -based phases
Chemistry of Metals and Alloys, 2017, 10, 61-68

Komunikaty konferencyjne:

1. **G. Kowalczyk**, V. Pavlyuk
Stały roztwór $Sm_{1-x}Mg_xCo_3$
57 Zjazd PTChem i SITPChem, 2014, Częstochowa
2. **G. Kowalczyk**, V. Pavlyuk
Analiza ilościowa i jakościowa stopów $SmCo_{4,6}M_{0,2}Li_{0,2}$ ($M = Mg, Al, Si, Sn$)
Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików III Ogólnopolska Konferencja dla Młodych Naukowców, 2014, Chorzów
3. **G. Kowalczyk**, V. Pavlyuk
Analiza ilościowa i jakościowa stopów $SmLi_xMg_yCo_9$ ($x,y=0,5;1;1,5$)
Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików IV Ogólnopolska Konferencja dla Młodych Naukowców, 2015, Chorzów
4. A. Stetskiv, V. Kordan, **G. Kowalczyk**, B. Rożdżyńska-Kiełbik, V. Pavlyuk
Electrochemical lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R = Y, Gd$) alloys
Lwowskie Czytania Chemiczne, 2015, Lwów, Ukraina

5. **G. Kowalczyk**, A. Stetskiv, V. Pavlyuk
Electrochemical investigation of $Sm_2Co_{16}Li_{0.5}M_{0.5}$ ($M = Al, Sn$)
The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 2015,
Lwów, Ukraina
6. **G. Kowalczyk**, V. Pavlyuk
Badania elektrochemiczne stopów $Sm_2Co_{16,6}M_{0,2}Li_{0,2}$ ($M = Si, Mg$)
Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików V Ogólnopolska Konferencja
dla Młodych Naukowców, 2016, Chorzów
7. **G. Kowalczyk**, V. Pavlyuk
Badania elektrochemiczne stopów $Gd_2Co_{16,6}M_{0,4}$ ($M = Li, Sn$)
Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików VI Ogólnopolska
Konferencja dla Młodych Naukowców, 2017, Chorzów
8. **G. Kowalczyk**, V. Pavlyuk
Electrochemical investigation of $Gd_2Co_{16,6}M_{0,4}$ ($M = Al, Si$)
Lwowskie Czytania Chemiczne, 2017, Lwów, Ukraina
9. **G. Kowalczyk**, V. Pavlyuk
*Badania pochłaniałości wodoru stopów $Gd_2Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y$
i $Sm_2Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y$*
Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików VII Ogólnopolska
Konferencja dla Młodych Naukowców, 2018, Chorzów

Zgłoszenia Patentowe

polskie:

V. Pavlyuk, A. Balińska, **G. Kowalczyk**, W. Ciesielski
*Stop układu pierwiastków ziem rzadkich, sposób jego wytwarzania oraz jego
zastosowanie*

Numer zgłoszenia: PL2015041125920150212

europjskie:

V. Pavlyuk, A. Balińska, **G. Kowalczyk**, W. Ciesielski
Alloy of the rare earth elements, method for its preparation and its application

Numer zgłoszenia: PL2015041125920150212

Udział w projektach badawczych

1. Wykonawca w projekcie: *Zaawansowane materiały dla systemów magazynowania wodoru na bazie nowych super - lekkich stopów litu*
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 8 nr. projektu 2014/15/B/ST8/00101, okres realizacji 2015 - 2018
2. Stypendysta w projekcie : *Nowe materiały elektrodowe RE_2M_2 oraz RE_5M_3 (gdzie $RE =$ pierwiastki ziem rzadkich, $M = Sn, Pb, Sb$) o zwiększonej wydajności i stabilności cyklicznej ogniwo litowo oraz sodowo - jonowych*
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 14 nr. projektu 2017/25/B/ST8/02179, okres realizacji 2018 - 2021

Inne artykuły naukowe

1. E. Różycka - Sokołowska, B. Marciniak, **G. Kowalczyk**, M. Deska, W. Ciesielski, D. Kulawik, J. Drabowicz, J. Gawroński
Triphenylmethanethiol as a Precursor for the Simultaneous Formation of Bis (Triphenylmethyl) Sulfide, Bis(Triphenylmethyl) Trisulfide, and Bis(Triphenylmethyl) Peroxide: Crystal Structures and Hirshfeld Surface Analyses
Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2013, 188, 462 - 468
2. W. Ciesielski, N. Pavlyuk, D. Kulawik, **G. Kowalczyk**, A. Balińska, M. Szyrej, B. Rożdżyńska - Kiełbik, A. Folentarska, V. Kordan, V. Pavlyuk
Hydrogenation and structural properties of $Mg_{100-2x}Li_xAl_x$ ($x = 12$) limited solid solution
Materials Chemistry and Physics, 2019, 223, 503 - 510

Spis treści

Streszczenie pracy	9
Abstract	10
I. WSTĘP	11
II. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
II.1. Wodór jako nośnik energii.....	13
II.2. Metody magazynowania wodoru.....	15
II.2.1 Metody fizyczne	16
II.2.2. Metody chemiczne	19
II.3. Wodorki metali	20
II.4. Ogniwa wodorkowe	24
II.5. Ogólna charakterystyka stopów zdolnych do pochłaniania wodoru	28
II.6. Wpływ modyfikacji składu stopu LaNi ₅ na jego własności	30
II.7. Przegląd stopów i związków międzymetalicznych układów Sm-Co oraz Gd-Co	32
II.7.1. Układ Sm-Co.....	32
II.7.2. Układ Gd-Co	34
II.7.3. Pochłanianie wodoru przez stopy układów Sm-Co i Gd-Co	36
II.8. Teza i cele pracy.....	38
III. METODYKA BADAŃ	39
III.1. Stosowane metody badawcze	39
III.1.1. Synteza	39
III.1.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz Mikroanaliza rentgenowska (EDS)	40
III.1.3. Dyfraktometria proszkowa.....	40
III.1.4. Rentgenowska analiza fazowa. Metoda Rietvelda.....	41
III.1.5. Badania Elektrochemiczne.....	43
III.1.5.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji.....	45
III.1.5.2. Woltamperometria cykliczna	49
III.1.5.3. Chronopotencjometria cykliczna.....	50

III.1.5.4. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	51
III.1.6. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej.....	54
IV. WYNIKI BADAŃ.....	56
IV.1. Charakterystyka stopów układu Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)	56
IV.1.1. Analiza fazowa stopów typu Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)	56
IV.1.2. Analiza strukturalna stopów Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)	61
IV.1.3. Badania elektrochemiczne stopów.....	66
IV.1.3.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna.....	66
IV.1.3.2. Chronopotencjometria cykliczna	72
IV.1.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	77
IV.1.4. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej stopów Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)	81
IV.2. Charakterystyka stopów układu Gd-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)	83
IV.2.1. Badania właściwości stopów zawierających GdCo ₅	83
IV.2.1.1. Analiza fazowa stopów zawierających GdCo ₅	83
IV.2.1.2. Analiza strukturalna stopów zawierających GdCo ₅	86
IV.2.1.3. Badania elektrochemiczne stopów GdCo ₅	90
IV.2.1.3.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna.....	90
IV.2.1.3.2. Chronopotencjometria cykliczna	92
IV.2.1.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	94
IV.2.1.4. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej stopów zawierających GdCo ₅	97
IV.2.2. Badania właściwości stopów zawierających Gd ₂ Co ₁₇	99
IV.2.2.1. Analiza fazowa stopów zawierających Gd ₂ Co ₁₇	99
IV.2.2.2. Analiza strukturalna stopów Gd ₂ Co ₁₇	102
IV.2.2.3. Badania elektrochemiczne stopów Gd ₂ Co ₁₇	104
IV.2.2.3.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna.....	104
IV.2.2.3.2. Chronopotencjometria cykliczna	106

IV.2.2.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	108
IV.3. Charakterystyka innych izostrukuralnych faz na bazie R_2M_{17} , RT_5 oraz R_5Sn_3	112
IV.3.1. Badania pochłaniałości wodoru w związkach Tb_2Ni_{17}	113
IV.3.2. Badania struktury oraz właściwości elektrochemicznych stopów $LaT_{5-x}M_x$ ($T = Co, Ni$ oraz $M = Al, Ge, Li$)	116
IV.3.3. Charakterystyka stopów na bazie Gd_5Sn_3	122
V. Dyskusja wyników	132
V.1. Stopy układu Sm-Co-M, ($M=Li, Mg, Al, Si, Sn$)	132
V.2. Stopy układu Gd-Co-M, ($M = Li, Mg, Al, Si, Sn$).....	133
V.3. Stopy na bazie R_2M_{17} , RT_5 oraz R_5Sn_3	134
V.4. Osobliwości strukturalne faz AB_5 , A_2B_{17} oraz A_5B_3	134
VI. Podsumowanie i wnioski	139
VII. Literatura	142

Streszczenie pracy

Rozprawa doktorska przybliży zagadnienia związane z wykorzystaniem wodoru jako źródła energii, metodami jego przechowywania (ze szczególnym uwzględnieniem wodorków metali) oraz ukazuje aktualny stan wiedzy o stopach układu Sm-Co oraz Gd-Co.

W ramach realizacji głównego celu pracy otrzymano nowe stopy układów Sm-Co-M oraz Gd-Co-M, gdzie $M = \text{Li, Mg, Al, Si, Sn}$. Przeprowadzono ich analizę fazową za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz analizę ilościową wykorzystując mikroskopię elektronową i analizę EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Scharakteryzowane materiały zostały poddane badaniom elektrochemicznym w układzie 2-elektrodowym (chronowoltamperometria cykliczna) oraz 3-elektrodowym w celu oceny ich odporności na korozję oraz zdolności do pochłaniania wodoru. Wybrane stopy zostały także poddane badaniom sorpcji/desorpcji wodoru w fazie gazowej (metoda Sieverta).

Nowo otrzymane stopy zawierały fazę A_2B_{17} lub AB_5 bądź mieszaninę tych faz, a każdy z otrzymanych związków był zdolny do efektywnego pochłaniania wodoru. Wszystkie z tych związków wykazywały wysoką stabilność pracy w badaniach elektrochemicznych i dobrą odporność na korozję. Wprowadzenie glinu i litu oraz magnezu i litu spowodowało wzrost ilości pochłanianego wodoru w stopach Sm-Co. W przypadku związków Gd-Co pozytywny efekt wywołało dodanie nieznacznych ilości krzemu, glinu bądź cyny.

Abstract

The doctoral dissertation introduces issues related to the use of hydrogen as a source of energy, methods of its storage with particular reference to metal hydrides and shows the current state of knowledge about the alloys of the Sm-Co and Gd-Co systems.

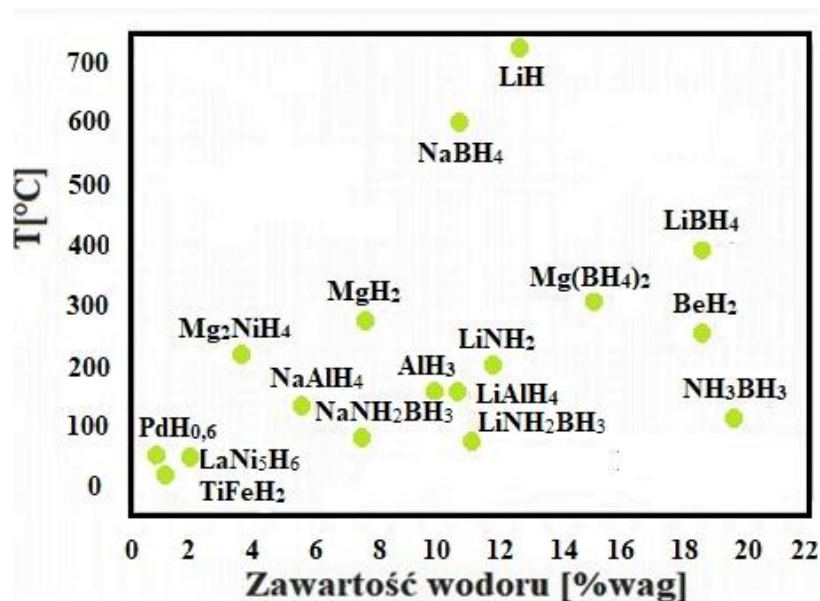
As part of the main objective of the work, new alloys of the Sm-Co-M and Gd-Co-M systems were obtained, where M = Li, Mg, Al, Si, and Sn. Phase analysis was performed using X-ray powder diffractometry and quantitative analysis using electron microscopy and EDS analysis (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). The materials characterized in this way have been subjected to electrochemical tests in the system 2-electrode (cyclic-voltamperometry) and 3-electrode to assess their corrosion resistance and hydrogen absorption capacity. Selected alloys were also tested for sorption / desorption of hydrogen in the gas phase (Sievert's method).

The newly obtained alloys contained the A_2B_{17} or AB_5 phase or a mixture of these phases, and each of the compounds obtained was able to efficiently absorb hydrogen. All of these compounds exhibit high operational stability in electrochemical tests and fairly good corrosion resistance. Introduction of additions of elements: aluminum and lithium as well as magnesium and lithium caused an increase in the amount of hydrogen absorbed in Sm-Co alloys. In the case of Gd-Co compounds, a positive effect caused the introduction of small amounts of silicon, aluminum or tin.

I. WSTĘP

Jednym z największych problemów ostatnich lat jest coraz większe zapotrzebowanie energetyczne na świecie, wymuszające zwiększenie produkcji. Podstawowym źródłem energii są elektrownie ciepłne, w których wykorzystuje się węgiel (kamienny lub brunatny), a jego spalanie wiąże się ze znacznym zanieczyszczeniem środowiska. Szacuje się, że ok. 50% zanieczyszczeń powietrza pochodzi właśnie z tego typu działalności [1]. Dbłość o środowisko wymusza zatem poszukiwania bardziej wydajnych i ekologicznych źródeł energii. Idealnym kandydatem do tej roli okazał się wodór, który pomimo doskonałych właściwości (wysoka gęstość energetyczna, duże ciepło spalania) ma jedną zasadniczą wadę - przechowywanie. Gazowy wodór zmieszany z powietrzem daje mieszaninę wybuchową w szerokim zakresie stężeń od 4 do 75% udziału wodoru. Konieczne jest więc zachowywanie szczególnych zasad bezpieczeństwa przy pracy z wodorem.

Najbezpieczniejszą metodą jego magazynowania okazały się wodorki metali, które mogą być zbiornikami wodoru lub źródłem wodoru w ogniwach i bateriach niklowo-wodorkowych (NiMH). Z roku na rok powstają nowe stopy, które mogą magazynować coraz to większe ilości wodoru. Jak do tej pory najbardziej znanym stopem tego typu jest LaNi_5 (AB_5). Najpowszechniej badane są związki typu AB_2 , AB_3 oraz A_2B_7 . Światowy cel stawiany tego typu związkom to minimum 8% wagowych pochłoniętego wodoru w temperaturze poniżej 100°C , wyznaczył go Amerykański Instytut Energii (American Department of Eenergy). Przykładowe związki magazynujące znaczne ilości wodoru przedstawia Rys. 1.



Rys. 1. Zawartość pochłanianego wodoru w przykładowych związkach [2]

Jak można zauważyć na Rys. 1 nie ważna jest tylko ilość pochłanianego wodoru, lecz także temperatura, w której jest to możliwe. Z tego powodu poszukiwane są związki, które spełnią ten warunek, a ich koszt nie będzie zbyt duży. Szereg badań (opisanych w dalszej części pracy) wskazuje także, że dodatki innych pierwiastków np. Mg lub Li powodują wzrost ilości pochłanianego wodoru oraz poprawę właściwości elektrochemicznych. Poszukiwania sprowadzają się zatem do innego typu związków np. A₂B₁₇ czy A₂B₁₉, których właściwości nie są tak dokładnie poznane, a mogą się okazać świetnymi kandydatami do magazynowania wodoru.

Dlatego też w niniejszej pracy przedstawiono nowe stopy z układów (Sm, Gd) Co-M (M= Li, Mg, Al, Si, Sn), które są zdolne do pochłaniania wodoru. Ponadto omówione zostaną ich właściwości mające wpływ na jego absorpcję. Jak do tej pory związki składające się z Sm i Co oraz Gd i Co były postrzegane jako atrakcyjne z punktu widzenia ich właściwości magnetycznych. Poznanie nowej grupy związków oraz wpływu dodatków innych pierwiastków (Li, Mg, Al, Si, Sn) na właściwości badanych stopów pozwoli na lepsze zrozumienie mechanizmów kierujących pochłanianiem wodoru i przyczyni się do stworzenia materiału, który byłby w stanie pełnić rolę „idealnego” magazynu wodoru.

II. CZĘŚĆ LITERATUROWA

II.1. Wodór jako nośnik energii

Pomysł wykorzystania wodoru jako źródła energii pojawił się już w roku 1974, kiedy to doszło do pierwszego kryzysu energetycznego. Od tamtej pory wodór postrzegany jest jako najbardziej obiecujący nośnik energii ze względu na jego wyjątkowe właściwości (duże ciepło spalania, produktem spalania jest jedynie woda). Wodór nie jest jednak naturalnie dostępnym paliwem gotowym do wykorzystania, konieczna jest jego produkcja. Obecnie ok. 48% wykorzystywanego wodoru pochodzi z procesu reformingu metanu parą wodną, ok. 30% z ropy naftowej, 18% z węgla, a jedynie 4% z elektrolizy wody. [3,4] Niektóre właściwości wodoru zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane właściwości wodoru [5-7]

Właściwość	Wartość
Masa molowa	1,0079 [g·mol ⁻¹]
Temperatura topnienia	-259,198 [°C]
Temperatura wrzenia	-252,762 [°C]
Elektroujemność wg. Paulinga	2,20
Temperatura samozapłonu	585 [°C]
Promień atomowy	0,53 [Å]
Zmiana entalpii ΔH	-30000 [J·mol ⁻¹]
Pojemność cieplna C_p	14283 [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
Min. Energia zapłonu	0,02 [mJ]
Gęstość w 16°C i ciśnienie 1,01 bar	0,0838 [kg·m ⁻³]
Liczba oktanowa	130
Prędkość płomienia	265-325 [cm·s ⁻¹]
Ciepło spalania	141,9 [mJ·kg ⁻¹]

W porównaniu do obecnie wykorzystywanych paliw, wodór posiada trzykrotnie większą gęstość energetyczną $143 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, aniżeli powszechnie używane paliwa. W Tabeli 2 zestawiono grawimetryczne i wolumetryczne gęstości energetyczne popularnych paliw.

Tabela 2. Grawimetryczne i wolumetryczne gęstości energetyczne wybranych paliw [8]

Substancja	Ilość energii z kilograma [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Ilość energii z jednego litra [$\text{MJ}\cdot\text{l}^{-1}$]
Wodór (ciecz)	143	10,1
Wodór (sprężony, 700 bar)	143	5,6
Wodór (ciśnienie normalne)	143	0,0107
Metan (ciśnienie normalne)	55,6	0,0378
Gaz ziemny (ciecz)	53,6	22,2
Gaz ziemny (sprężony, 250 bar)	53,6	9
Gaz ziemny	53,6	0,0364
Propan	49,6	25,3
Butan	49,1	27,7
Benzyna	46,4	34,2
Biodiesel	42,2	33
Diesel	45,4	34,6

Wodór w stanie gazowym ma bardzo małą gęstość ($0,0838 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 16°C , 1 atm.)[7], stanowi to problem w jego wykorzystaniu jako paliwa, gdyż jest trudny w przechowywaniu, a proces skraplania wymaga dużych nakładów finansowych. Istotnym mankamentem jest także bezpieczeństwo wykorzystania, ponieważ wodór w połączeniu z tlenem (powietrzem) jest skrajnie wybuchowy i ma bardzo szeroki zakres palności (od 4 do 75%). Tabela 3 zawiera zakresy palności popularnych paliw w powietrzu.

Tabela 3. Zakresy palności wybranych paliw w powietrzu [5]

Paliwo	Zakres palności [%]
Wodór	4 - 75
Metan	5,3 - 15
Propan	2,2 - 9,6
Metanol	6 - 36,5
Benzyna	1 - 7,6
Diesel	0,6 - 5,5

Wodór posiada bardzo ważną zaletę - jego zasoby są niewyczerpywalne. Może być produkowany na wiele sposobów i w dowolnym miejscu na świecie. Niewątpliwą zaletą jest także jego ekologiczny charakter, gdyż jedynym produktem spalania czystego wodoru jest para wodna.

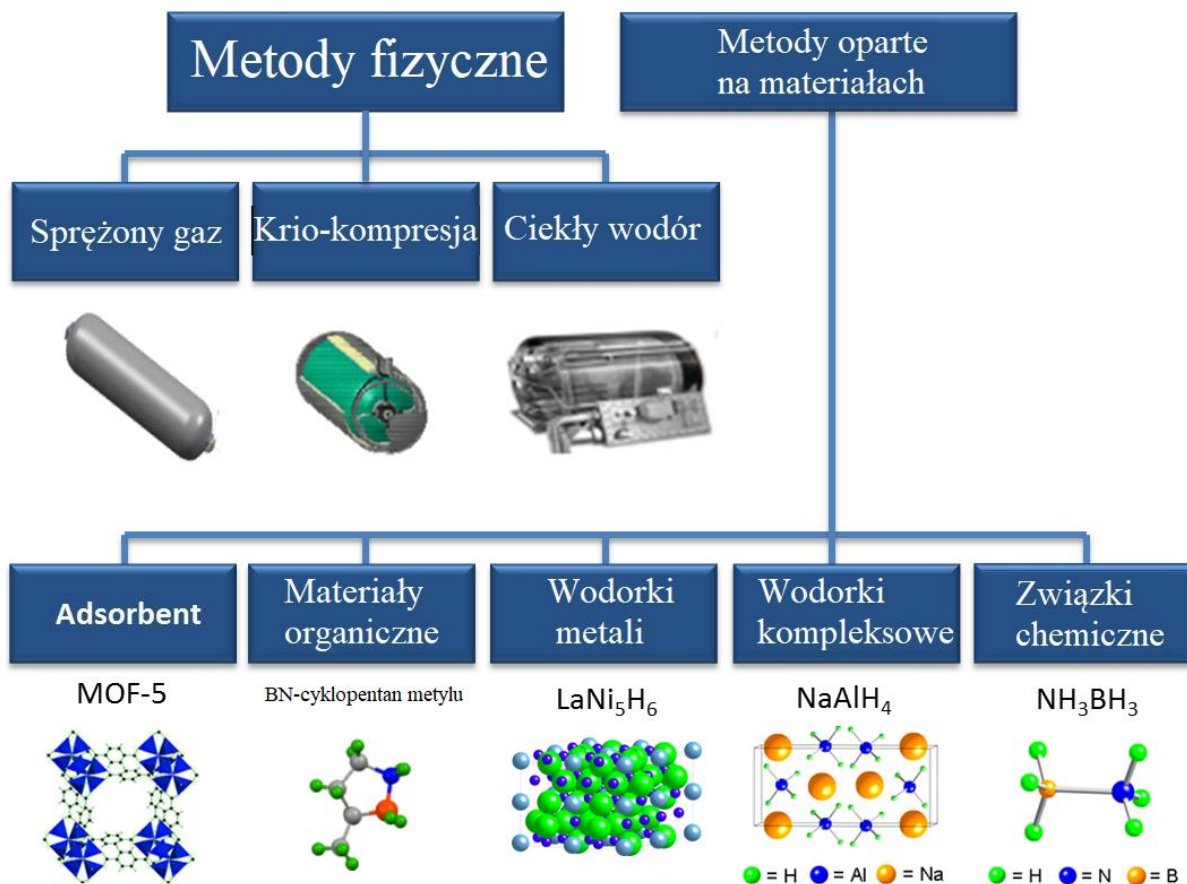
II.2. Metody magazynowania wodoru

Istnieje wiele metod magazynowania wodoru, jednak generalnie można je podzielić na dwie główne grupy [9-11]:

- metody fizyczne, do których można zaliczyć zbiorniki ciśnieniowe, kriogeniczne, na ciekły wodór oraz zbiorniki zawierające adsorbenty,
- metody chemiczne - wodorki metali, złożone wodorki metali, kowalencyjne wodorki metali oraz wodór zmagazynowany w reakcjach chemicznych.

Na Rys. 2. przedstawiono najpopularniejsze metody magazynowania wodoru.

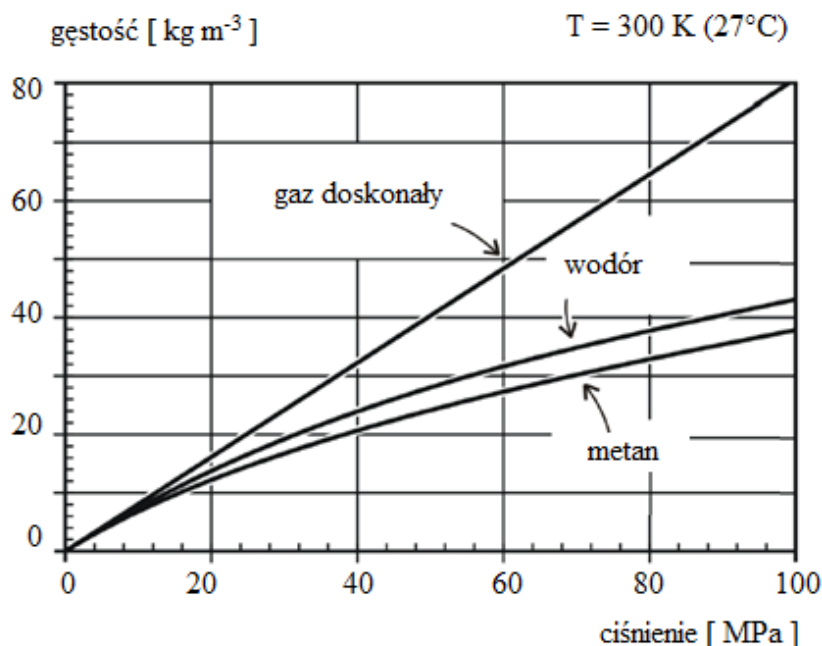
Magazynowanie wodoru



Rys. 2. Metody magazynowania wodoru [12]

II.2.1. Metody fizyczne

Jedną z najprostszych metod przechowywania wodoru jest magazynowanie go w zbiornikach wysokociśnieniowych. Maksymalne ciśnienia jakie są w nich osiągnięte dochodzą do około 100 atm. [13]. Niewątpliwie zaletami tego typu przechowywania jest prostota oraz łatwa dostępność, aczkolwiek wodór w postaci gazowej ma niską pojemność objętościową, a co za tym idzie kompresja nie ma charakteru liniowego (zwiększanie ciśnienia nie powoduje dalszej liniowej kompresji gazu). Zależność gęstości wodoru od ciśnienia przedstawia Rys. 3.



Rys. 3. Zależność gęstości wodoru, gazu doskonałego oraz metanu od ciśnienia [14,15]

Najczęściej stosowane są zbiorniki o niskich ciśnieniach rzędu 35-50 atmosfer, które są mało wydajne (pojemność objętościowa $28 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) i nie możliwe jest ich komercyjne wykorzystanie, gdzie wymagana przez DOE (Department Of Energy) pojemność objętościowa na rok 2020 wynosi $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ [16].

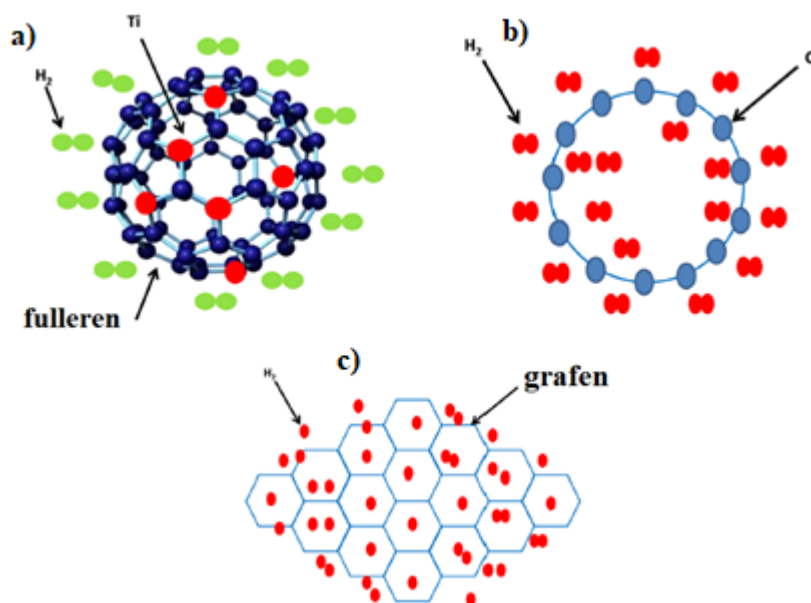
Kolejną metodą magazynowania jest ciekły wodór. W porównaniu do przechowywania w zbiornikach ciśnieniowych, charakteryzuje się gęstością około $70 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (0,1 MPa, w temperaturze ok. 20K), jednakże utrzymanie wymaganej temperatury przez dłuższy okres czasu jest raczej mało ekonomiczne. Dodatkowe nakłady energetyczne jakie trzeba ponieść w związku ze skropleniem wodoru stanowią 30% energii zmagazynowanej, co zdecydowanie nie przemawia za stosowaniem tej metody. Jednak zbiorniki te używane są do specjalnych zastosowań takich jak promy kosmiczne, gdzie istotnym czynnikiem jest niska masa zbiornika [17]. Ponadto z biegiem lat powstają coraz to lepsze technologie, dzięki czemu być może stanie się możliwe zastosowanie tego typu zbiorników w komercyjnych samochodach.

Metodą eliminującą część niedogodności jest przechowywanie kriogeniczne wodoru pod wysokim ciśnieniem [18]. Schłodzony wodór pod ciśnieniem powoduje, iż można zatankować go więcej, a dodatkowo zmniejszone zostaje parowanie przez co eliminowane są nadmierne straty. Jednakże nadal pojemność objętościowa nie

jest w pełni satysfakcjonująca (max $45 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) [19] i ponoszone są koszty energetyczne związane ze skropleniem wodoru.

Kolejne metody fizyczne, charakteryzują się przede wszystkim większym bezpieczeństwem, gdyż nie jest wymagane przechowywanie wodoru pod wysokim ciśnieniem, ani w niskich temperaturach. Wykorzystują one oddziaływanie wodoru z innymi atomami przez co możliwe jest zwiększenie ilości pochłaniania, gdyż jest on gęściej upakowany.

Pierwszym sposobem magazynowania jest zastosowanie sorbentów, które oddziałują z wodorem na zasadzie sił fizycznych (wiązania Van der Waalsa). Wysoce rozwinięta powierzchnia właściwa tego typu materiałów powoduje, iż możliwe jest zaadsorbowanie znacznych ilości łatwo dostępnego wodoru. Istnieje wiele adsorbentów, jednak najczęściej stosuje się węgiel aktywny, sieci metalo - organiczne MOF, zeolity, materiały polimerowe oraz nanorurki nieorganiczne np. TiO_2 [20-24]. Schematy przechowywania wodoru w różnych materiałach przedstawiono na Rys. 4. Ilości pochłanianego wodoru w tych materiałach nie są w pełni zadowalające, jednak mogą one stanowić wypełnienia w zbiornikach wysokociśnieniowych.



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie sposobów przechowywania wodoru w materiałach: a) fullereny domieszkowane tytanem [25],
b) nanorurki węglowe [26], c) grafen [27]

Wysokie upakowanie wodoru zapewniają także mikrokapsułki szklane oraz matryce mikrokapilar [28-30]. Materiały te są stosunkowo bezpieczne i wydajne (pojemność do 17% wagowych wodoru). Zarówno wprowadzenie jak i uwolnienie z nich wodoru wymaga podwyższonej temperatury. Jednak cały proces mimo zastosowania wysokich temperatur trwa bardzo długo (czas rzędu dni), przez co niemożliwe jest komercyjne zastosowanie tych metod.

II.2.2. Metody chemiczne

Wodór jako najprostszy pierwiastek łączy się z wieloma innymi tworząc wodorki binarne o ogólnym wzorze HM_n . Ze względu na rodzaj wiązania jaki w danym związku występuje można je podzielić na [31]:

- wodorki typu soli (wiązanie jonowe), w których wodór tworzy anion H^- np. LiH ; tego typu wiązania są tworzone przez pierwiastki metali znajdujących się w grupie I i II układu okresowego (bez berylu oraz magnezu),
- wodorki kowalencyjne (molekularne) - wodór związany jest wiązaniem kowalencyjnym; tworzą je pierwiastki grup IV do VII oraz bor; wraz ze wzrostem masy atomowej i charakteru metalicznego pierwiastków tworzących maleje trwałość powstałych wodorków,
- wodorki metaliczne - związki wodoru z metalami zewnętrzo- i wewnętrzo-przejściowymi; atomy wodoru w tych związkach zajmują w sieci przestrzennej pozycje śródwęzłowe .

Istotną zaletą przechowywania wodoru metodami chemicznymi jest silniejsze wiązanie w porównaniu do tych występujących w metodach fizycznych. Dlatego też chemiczne magazyny wodoru mogą działać w temperaturze pokojowej jak i wyższej. Wodór ze związków chemicznych może być wydzielany pod wpływem temperatury lub w wyniku reakcji z innymi substancjami.

Idealny rozkład termiczny związków zawierających wodór przedstawia równanie (1):



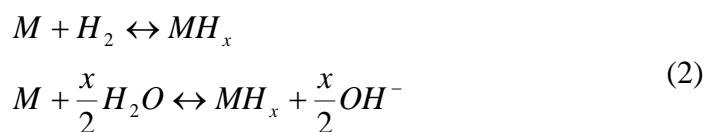
gdzie, RH- magazyn wodoru, R-pusty magazyn wodoru

Generalnie chemiczne magazyny wydzielają wodór w wyniku reakcji chemicznej. Przykładowymi związkami lub grupami związków tego typu są [32]:

- amoniak NH₃
- wodorki metali
- kwas mrówkowy
- węglowodory naturalne i syntetyczne
- ciekłe organiczne nośniki wodoru (LOHC)

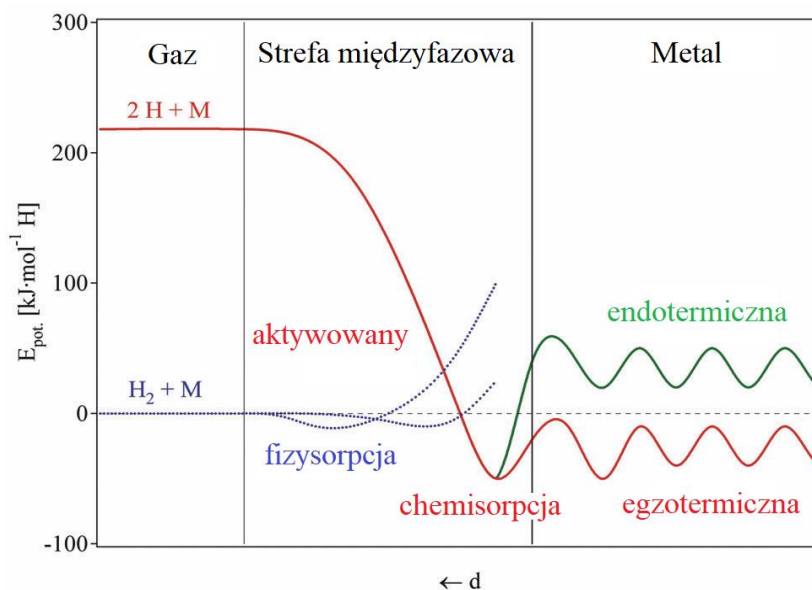
II.3. Wodorki metali

Istnieją dwa możliwe sposoby uwodornienia metalu. W wyniku bezpośredniej absorpcji wodoru gazowego (chemisorpcja) i w wyniku elektrochemicznego rozszczepienia wody. Równania obydwu reakcji przedstawione zostały na schemacie 2.



gdzie, M – metal, MH_x – wodorek metalu

Reakcję wodoru gazowego z metalem można opisać za pomocą uproszczonego wykresu energii potencjalnej przedstawionego na Rys. 5.



Rys. 5. Uproszczony wykres zmian energii potencjalnej w zależności od metody sorpcji wodoru [33]

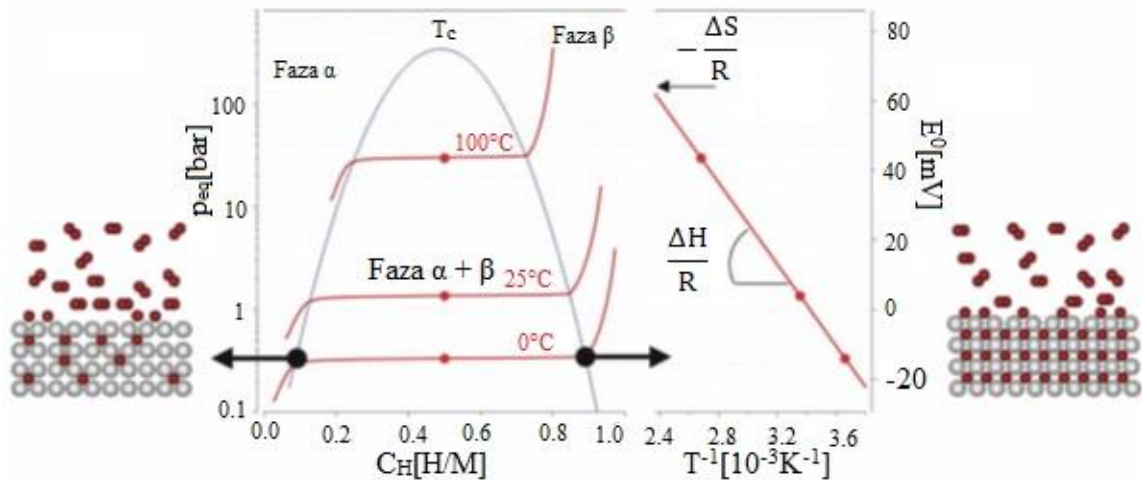
Pierwszym etapem nawodorowania metalu jest zbliżenie się cząsteczek wodoru do powierzchni metalu ($H_2 \rightarrow 2H$ energia dysocjacji wynosi $435,99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Następnie cząsteczki są przyciągane siłami Van der Waalsa, po czym dochodzi do przekroczenia energii aktywacji, dysocjacji i powstania wiązania wodorowego. Wielkość energii aktywacji zależy od pierwiastków znajdujących się na powierzchni. Atomy wodoru dzielą się elektronami z atomami metalu na powierzchni, przez co znajdują się one w stanie chemisorpcji. Mogą oddziaływać ze sobą, tworzyć fazę powierzchniową i posiadają wysoką mobilność. Następnym krokiem jest przemieszczanie się atomów do warstw podpowierzchniowych i finalnie mogą ulegać dyfuzji do przestrzeni międzywęzłowych w strukturze krystalicznej metalu.

W pierwszym etapie pochłaniania, gdy ilość wodoru w stosunku do stopu jest niska $H/M < 0,1$, dochodzi do egzotermicznego rozpuszczania wodoru w stopie i powstania roztworu stałego nazywanego fazą - α . W wyniku tego dochodzi do rozszerzenia się sieci krystalicznej, proporcjonalnie do ilości wodoru pochłoniętego tj. ok. $2 - 3 \text{ \AA}^3$ na jeden atom wodoru [34].

Przy większych stężeniach wodoru, gdzie stosunek $H/M > 0,1$, silne oddziaływania wodor - wodor powodują dalsze rozszerzenie się sieci krystalicznej na skutek powstania i rozrostu fazy uwodornionej (fazy - β). Bardzo często stężenie wodoru w powstałej fazie jest bliskie $H/M = 1$. Na skutek pochłaniania wodoru bardzo

często dochodzi do powstania dużych naprężeń w materiale, co prowadzi do rozpadu i powstania proszku o cząsteczkach rzędu 10 - 100 μm [35].

Rozpatrując aspekt termodynamiczny powstawania wodorków z wodoru w formie gazowej można prosto opisać całą reakcję na podstawie krzywych PCT (pressure-composition-isotherms), czyli izoterm sorpcji - desorpcji wodoru. Na Rys. 6. przedstawiono wykres van't Hoffa oraz izoterm absorpcji/desorpcji wodoru.



Rys. 6. Wykres van't Hoffa. Izoterm absorpcji/desorpcji wodoru [33]

Współistnienie roztworu stałego i wodoru powoduje powstanie plateau na izotermach, jego długość określa ilość pochłoniętego przez badany materiał wodoru. W przypadku czystej fazy - β wraz ze wzrostem ciśnienia wodoru wzrasta stężenie. Obszar, w którym występują dwie fazy kończy się, gdy zostanie osiągnięty punkt T_c , powyżej którego dochodzi do ciągłego przechodzenia fazy- α w fazę- β . Ciśnienie równowagowe, które można wyznaczyć jest powiązane ze zmianami entalpii ΔH i entropii ΔS . Opisuje to równanie van't Hoffa:

$$\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

Ponieważ zmiany entropii głównie spowodowane są przejściem wodoru molekularnego (gazowego) do stanu stałego (wodór rozpuszczony w metalu), dlatego można przyjąć standardową entropię wodoru $S_0 = 130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, co za tym idzie, dla wszystkich układów metal - wodór (entropia topnienia) $S_f = 130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2$. Zatem, żeby osiągnąć ciśnienie równowagowe (p_{eq}) 1 bar przy $T = 300\text{K}$, ΔH powinno wynosić $39,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$. W związku z tym, iż pochłanianie wodoru przez metale jest

reakcją egzotermiczną $\Delta Q = T \cdot \Delta S$, przynajmniej taka sama ilość ciepła jest potrzebna do desorpcji wodoru (reakcja endotermiczna). Jednak bardzo często wymagana jest większa ilość ciepła, aby doszło do desorpcji (konieczne jest ogrzanie wodorku).

Porównanie metod magazynowania wodoru wraz z ich zaletami i ograniczeniami przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie metod magazynowania wodoru [32]

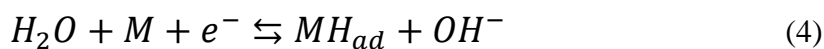
Parametr	Metody magazynowania wodoru			
	Pod ciśnieniem	W postaci ciekłej	Chemiczna	Fizyczna
Pojemność grawimetryczna [% wag.]	13	-	<18	20
Pojemność wolumetryczna [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	<40	70,8	150	20
Temperatura [K]	273	21,5	373-573	-
Ciśnienie [bar]	800	1	1	100
Koszt [$\text{\$} \cdot \text{kWh}^{-1}$]	12-16	6	8-16	100/60
Zalety metody	Lekkie zbiorniki, łatwe wykorzystanie jako paliwo	Dosyć wydajna metoda, możliwość długiego przechowywania	Wysoka gęstość energetyczna, mała reaktywność,	W pełni odwracalny proces, brak zanieczyszczeń
Ograniczenia	Wymaga wysoko ciśnieniowych zbiorników, nieefektywna metoda.	Wysokie koszty zbiorników, konieczność skroplenia (wysokie koszty energetyczne)	Słaba kinetyka desorpcji, desorpcja w określonej temperaturze, absorpcja zanieczyszczeń	Wymaga niskich temperatur bądź wysokich ciśnień, brak powinowactwa do wodoru

II.4. Ogniwa wodorkowe

Początków ogniw galwanicznych można się doszukiwać już w III wieku p.n.e., kiedy to używano prądu do pokrycia galwanicznego przedmiotów cienką warstwą złota. Jednak za „ojca” wszystkich współcześnie używanych ogniw trzeba uznać Alessandro Voltę, który to w roku 1798 zbudował pierwsze ogniwo galwaniczne - stos Volty. Wydarzenie to dało początek dalszym pracom nad ich rozwojem (stworzono ogniwa Daniella 1835 r. oraz Leclanchego 1877 r.). Pierwsze baterie wykorzystujące wodór (niklowo-wodorkowe) powstały w roku 1970 i były używane w satelitach komunikacyjnych. Jednak dostępne dla każdego stały się dopiero w roku 1989. Powstanie baterii typu NiMH (niklowo-wodorkowych) zapoczątkowało poszukiwanie materiałów, które pochłaniałyby znaczne ilości wodoru. Najbardziej powszechnymi absorberami wodoru są metale przejściowe lub stopy metali przejściowych. Za modelowy związek uważa się LaNi_5 . Jest on powszechnie używany jako materiał elektrodowy w bateriach typu NiMH. Ze względu na fakt, iż z roku na roku zwiększa się zapotrzebowanie energetyczne przenośnego sprzętu i powstaje coraz więcej urządzeń wymagających niezależnego źródła zasilania poszukuje się nowych związków, które będą w stanie pochłonąć większe ilości wodoru.

Mechanizm pochłaniania wodoru w ogniwach wodorkowych można podzielić na trzy etapy [36]:

1. reakcja przeniesienia ładunku (charge transfer) pomiędzy elektrolitem i elektrodą

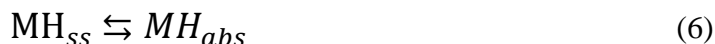


gdzie, M – metal, MH_{ad} – wodorek metalu (adsorpcja)

2. reakcja Volmera - woda jest redukowana do jonów hydroksylowych i atomów wodoru, a następnie są one adsorbowane na powierzchni elektrody. Wtedy wodór (H_{ad}) może być absorbowany przez właściwy materiał znajdujący się pod powierzchnią tworząc wodór podpowierzchniowy (H_{ss})



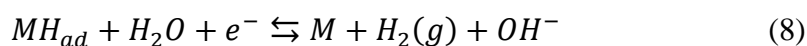
3. przenikanie wodoru podpowierzchniowego (H_{ss}) w głąb stopu (MH) i dyfundowanie w stanie stałym



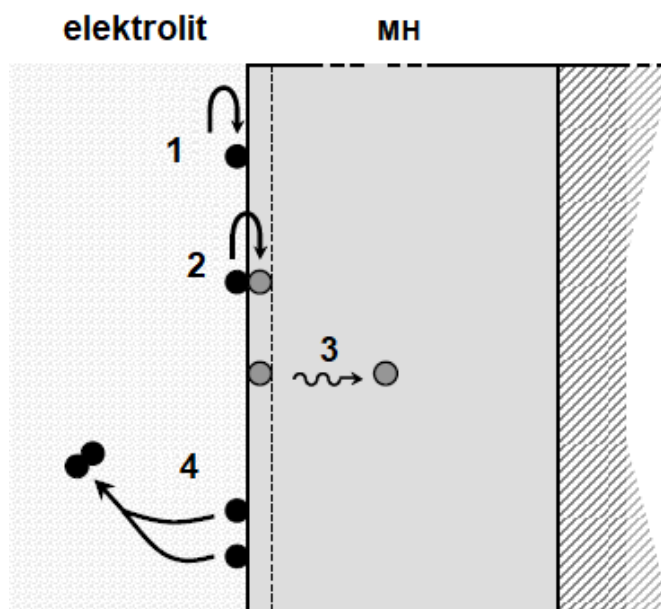
Dodatkowo zaadsorbowany wodór (H_{ad}) może rekombinować do gazowego wodoru. Ten proces nazywany jest reakcją Tafela (4) i zachodzi według reakcji (7):



Istnieje też możliwość, że zaadsorbowany atom wodoru może tworzyć cząsteczkę wodoru przez dysocjację atomu wodoru z cząsteczki wody, a reakcja ta nazywana jest reakcją Heyrovskiego (8).



Reakcje Tafela oraz Heyrovskiego nie mają jednak znaczącego wpływu na ogólną kinetykę reakcji pochłaniania wodoru. Na Rys. 7. przedstawiono schematycznie proces pochłaniania wodoru na elektrodzie MH [37].



Rys. 7. Schemat pochłaniania wodoru na elektrodzie MH. 1- reakcja przeniesienia ładunku (charge transfer), 2 - tworzenie wodoru podpowierzchniowego, 3 - dyfuzja wodoru w stanie stałym, 4 - tworzenie wodoru poprzez rekombinację [37]

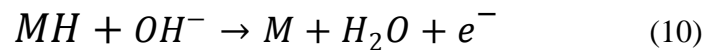
W bateriach niklowo-wodorkowych elektrodą dodatnią jest elektroda niklowa $Ni(OH)_2$, zaś materiałem aktywnym (elektroda ujemna) metal (stop). Jest on zdolny do odwracalnej absorpcji/desorpcji wodoru w procesie ładowania/rozładowania. Elektrolit stanowi wodny roztwór wodorotlenku potasu, a elektrody rozdzielone są separatorem.

Reakcje zachodzące podczas ładowania oraz rozładowania przedstawiono na schematach 9 oraz 10, reakcję sumaryczną przedstawia schemat 11.

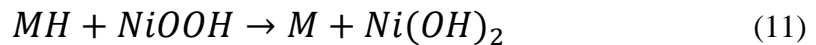
Proces rozładowania:



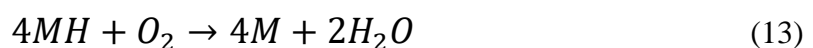
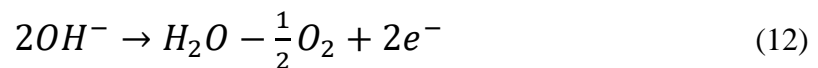
Proces ładowania:



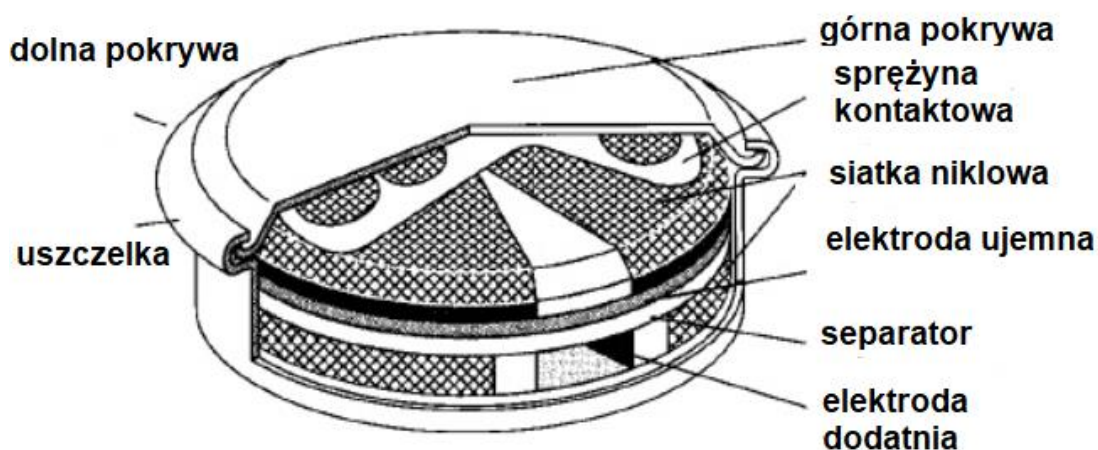
Reakcja sumaryczna:



Ponadto w bateriach niklowo-wodorkowych dochodzi do rekombinacji tlenu w celu ograniczenia ciśnienia powstającego wewnątrz baterii podczas procesu ładowania i przeładowania. Związane jest to z tym, że elektroda ujemna ma większą pojemność efektywną niż elektroda dodatnia. Podczas ładowania elektroda dodatnia szybciej osiąga stan naładowania, generuje tlen, który reaguje na elektrodzie ujemnej i ją rozładowuje tworząc wodę. Procesy te przedstawiają reakcje (12; 13):



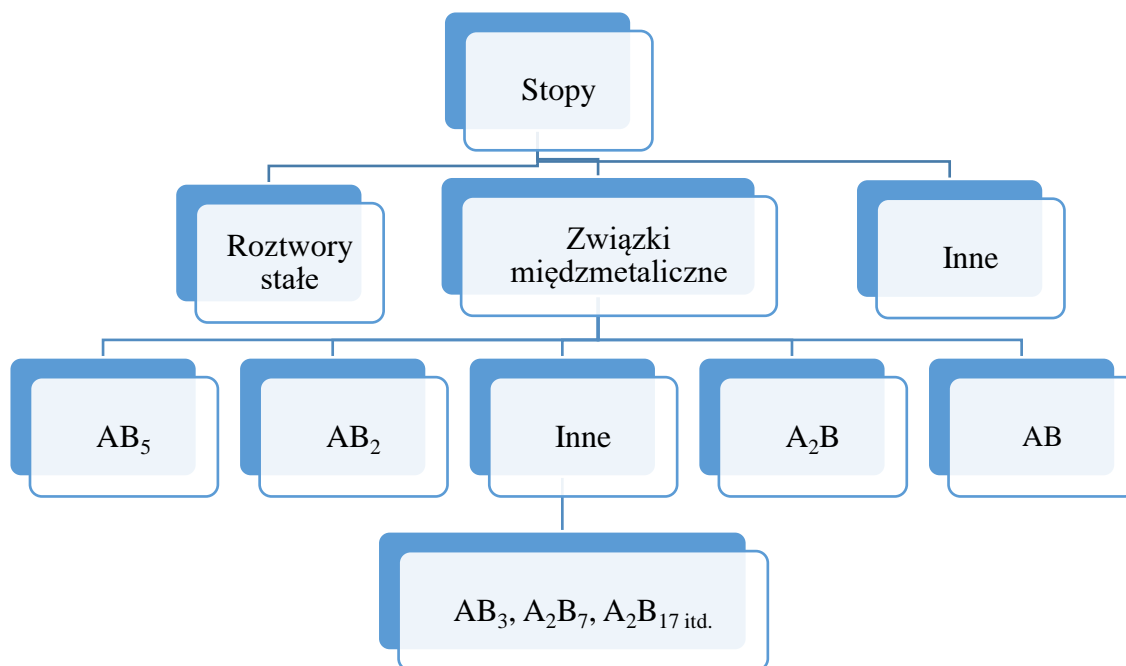
W obecnie wykorzystywanych bateriach typu NiMH stosowane są stopy metali ziem rzadkich oparte na związku LaNi_5 , czyli typu AB_5 oraz zawierające cyrkon i tytan, należące do typu strukturalnego AB_2 . Na Rys. 8. przedstawiono przykładową baterię typu NiMH. Na całym świecie prowadzone są badania nad wpływem dodatków innych pierwiastków na właściwości poszczególnych stopów [37].



Rys. 8. Schemat baterii niklowo - wodorkowej typu „pastylka” (coin cell) [37]

II.5. Ogólna charakterystyka stopów zdolnych do pochłaniania wodoru

Wodór jest względnie reaktywnym pierwiastkiem i tworzy dość łatwo wiele wodorków oraz stałych roztworów. Materiały pochłaniające wodór można podzielić ze względu na rodzaj faz jednorodnych, według schematu przedstawionego na Rys.9.



Rys. 9. Schemat podziału stopów zdolnych do pochłaniania wodoru [38]

Związki międzymetaliczne typu AB_5 zazwyczaj posiadają strukturę heksagonalną typu $CaCu_5$ i grupę przestrzenną $P6/mmm$. Zdolność pochłaniania wodoru w warunkach normalnych została odkryta przypadkowo w 1969 roku przez Phillipa Eindhovena, który to badał właściwości magnetyczne stopu $SmCo_5$. Związki typu AB_5 stanowią niezwykłą grupę, gdyż możliwe jest użycie wielu pierwiastków w pozycję A oraz B. Z reguły w miejsce A podstawiony zostaje jeden lub więcej lantanowców, lecz także możliwe jest zastosowanie Ca, Y oraz Zr[38]. W pozycji B z reguły występuje Ni, który może zostać podstawiony częściowo innymi pierwiastkami np. Co, Al, Mn, Fe, Cu, Sn, Si, Ti itd.[38].

Nowoczesne komercyjne stopy do magazynowania wodoru (AB_5) opierają się głównie na wykorzystaniu mieszanin lantanowców miszmetal tzn. La + Ce + Nd + Pr (A) oraz Ni + Al + Mn + Co itp. (B).

Najbardziej znane stopy typu AB₅ wraz z maksymalnymi pojemnościami przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Przykładowe stopy typu AB₅ oraz ich maksymalne pojemności wodoru [38]

Stop	Pojemność maksymalna wodoru	
	H/M	% wag.
MmNi ₅	1,06	1,46
MmNi _{4,15} Fe _{0,85}	0,82	1,14
MmNi _{4,5} Al _{0,5}	0,85	1,21
LaNi ₅	1,08	1,49
LaNi _{4,8} Sn _{0,2}	1,06	1,41
CaNi ₅	1,05	1,87
MmNi _{3,5} Co _{0,7} Al _{0,8}	0,85	1,24
LaNi _{4,25} Al _{0,75}	0,77	1,13

Ponadto stopy AB₅ bardzo łatwo ulegają aktywacji i już po pierwszym cyklu ładowania/rozładowania rozkładają się do proszku, a na ich powierzchni nie tworzą się warstwy tlenków, które ograniczałyby wchłanianie wodoru. Powoduje to, że są stosunkowo odporne na małe ilości tlenu i wody, a zanieczyszczenia te nie prowadzą do zatrucia stopu i tylko nieznacznie zmniejszają jego pojemność.

Stopy AB₂ także tworzą bardzo liczną grupę, która jest w stanie pochłaniać znaczne ilości wodoru w warunkach normalnych. Z reguły należą one do dwóch struktur krystalicznych Lavesa:

- a) heksagonalnej typu MgZn₂, grupa przestrzenna $P6_3/mmc$
- b) kubiczna typu MgCu₂, grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$

Pierwiastki w miejscu A to zazwyczaj te z grupy czwartej układu okresowego (Ti, Zr, Hf) oraz metale ziem rzadkich (Liczba atomowa 57-71). Element B może stanowić metal przejściowy oraz V, Cr, Mn czy Fe. Pierwsze wodorki oparte na fazach Lavesa pojawiły się w latach 1950-1960. Stopy typu AB₂ mają porównywalne wartości pojemności do stopów AB₅, jednakże trudniej je aktywować (wysoka temperatura) [38]. Przykładowe stopy typu AB₂ oraz ich maksymalne pojemności wodoru zawiera Tabela 6.

Tabela 6. Przykładowe stopu AB₂ oraz ich maksymalne pojemności wodoru [38]

Stop	Pojemność maksymalna wodoru	
	H/M	% wag.
TiCr _{1,8}	1,25	2,43
Ti _{0,98} Zr _{0,02} V _{0,43} Fe _{0,09} Cr _{0,05} Mn _{1,5}	0,99	1,9
ZrFe _{1,5} Cr _{0,5}	1,03	1,05
TiMn _{1,4} V _{0,6}	1,14	2,15
ZrMn ₂	1,2	1,77

Pierwszym stopem typu AB zdolnym do absorpcji wodoru był związek ZrNi. Został on zaprezentowany w roku 1958 przez Libowitza. Tworzy on wodorek ZrNiH₃, który ulega desorpcji w temperaturze 300°C, co wyklucza jego komercyjne wykorzystanie. Grupę AB stanowi dużo mniejsza liczba stopów, które mogą być powszechnie stosowane. Za wzorcowy przykład tej grupy można uznać stop TiFe oraz jego modyfikacje. Posiada strukturę kubiczną typu CsCl i grupę przestrzenną $Pm\bar{3}m$. Jest w stanie pochłonąć 1,86 % wag. wodoru, jednakże wymaga długiej i trudnej aktywacji (wysokie ciśnienie - 50 bar).

Istnieje wiele stopów zdolnych do pochłaniania wodoru, można tu wymienić typy AB₃, A₂B₇, A₆B₂₃ oraz A₂B₁₇. Jednak wszystkie wywodzą się z typów AB₅ oraz AB₂ i są ich wielokrotnościami [38].

II.6. Wpływ modyfikacji składu stopu LaNi₅ na jego własności

W celu poprawy wydajności elektrod oraz obniżenia kosztów stopów do magazynowania wodoru, opracowuje się związki typu AB₅, z dodatkami innych pierwiastków. Powoduje to wzrost pojemności, poprawę cykli życia takich elektrod czy wpływa na lepszą odporność na korozję, co zostało zbadane przez wielu naukowców [39-48]. W celu ukazania tych zmian posłużono się badaniami nad modelowym związkiem LaNi₅, zdolnym do pochłaniania znacznych ilości wodoru (teoretyczna pojemność 360 mAh·g⁻¹).

Przeprowadzono badania nad wpływem częściowego podstawienia niklu w LaNi_5 takimi pierwiastkami jak cyna, glin oraz mangan [43,45,49-53], które wykazały, że już niewielkie dodatki wyżej wymienionych pierwiastków powodują wzrost objętości komórki elementarnej i zwiększenie maksymalnej pojemności, a także obniżają ciśnienie równowagowe absorpcji wodoru. Parametry sieci, objętości komórek elementarnych oraz maksymalne pojemności rozładowania stopów opartych na LaNi_5 przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Parametry sieci oraz objętość komórek elementarnych oraz maksymalne pojemności rozładowania stopów opartych na LaNi_5 [53,54]

Stop	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Maksymalna pojemność rozładowania [mAh g ⁻¹]
LaNi_5	5,01395	3,98221	86,7	125
$\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$	5,05339	4,02234	89,0	276
$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$	5,02447	4,00372	87,5	290
$\text{LaNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}$	5,04774	4,00748	88,4	208
$\text{LaNi}_{4,3}\text{Mn}_{0,7}$	5,07480	4,04072	90,1	250

Jak wykazano w pracy [53] wprowadzenie Si do struktury LaNi_5 ($\text{LaNi}_{4,7}\text{Si}_{0,3}$ i $\text{LaNi}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$) powoduje wzrost stabilności cykli ładowania/rozładowania oraz szybszą aktywację (skrócenie czasu potrzebnego do osiągnięcia maksymalnej pojemności rozładowania). Dodatki litu i glinu do LaNi_5 także powodują wzrost pojemności rozładowania o ok. 25% w porównaniu z wyjściowym stopem [53]. Kolejne badania wykonane przez Gizę i wsp. [55] wykazały, że częściowe podstawienie niklu bizmutem ($\text{LaNi}_{4,8}\text{Bi}_{0,2}$) skutkuje 13% poprawą pochłaniania wodoru. Zaś Yilmaz i wsp. [56] wykazali, iż jednoczesne wprowadzenie Al oraz Bi do LaNi_5 ($\text{LaNi}_{4,7-x}\text{Al}_{0,3}\text{Bi}_x$ $x=0,0; 0,1; 0,2; 0,3$) nie powoduje znaczącej zmiany w ilości absorbowanego wodoru, wpływa jednak na zwiększoną odporność na sproszkowanie tych materiałów.

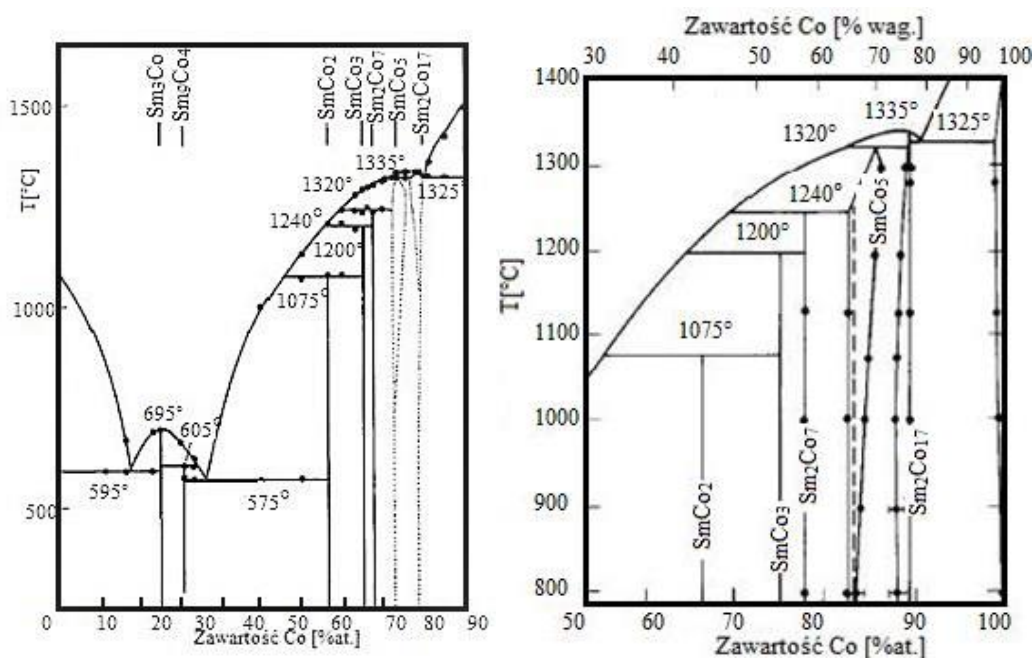
Podsumowując, można stwierdzić, że dodatki do LaNi_5 takich pierwiastków jak cyna, glin, mangan, lit oraz bizmut prowadzą do wzrostu pojemności pochłaniania wodoru stopów oraz poprawy ich właściwości elektrochemicznych, co może sugerować, iż podobny efekt można uzyskać podstawiając tymi pierwiastkami inne związki (np. typu A_2B_{17}).

II.7. Przegląd stopów i związków międzymetalicznych układów Sm-Co oraz Gd-Co

II.7.1. Układ Sm-Co

Po raz pierwszy układ Sm-Co został zbadany w całym zakresie stężeń przez Buschowa i Van Der Goota w roku 1968, za pomocą metod termodynamicznych w połączeniu z badaniami rentgenowskimi i metalograficznymi [57].

Zidentyfikowano siedem faz: Sm_3Co , Sm_9Co_4 , SmCo_2 , SmCo_3 , Sm_2Co_7 , SmCo_5 oraz $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ($\alpha\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$ i $\beta\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$), jednak dwie ostatnie występowały w największych obszarach wysokotemperaturowych. Dokładniejszego określenia obszaru występowania tych faz podjął się Buschow i Den Broeder [58] w roku 1973, przy pomocy metod metalograficznych. Ostateczną formę diagram fazowy układu Sm-Co przyjął w roku 1974 po udokładnieniu go przez Williamsa, Bartletta i Jorgensena (Rys.10) [58-61].



Rys. 10. Diagramy fazowe układu Sm-Co [61]

Fazy Sm_3Co oraz $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ wykazują topnienie kongruentne. Zidentyfikowano trzy eutektyki między fazami: $\text{Sm}-\text{Sm}_3\text{Co}$, $\text{Sm}_9\text{Co}_4-\text{SmCo}_2$ oraz $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}-\text{Co}$. Można także zauważyć, że perytektyczny punkt topnienia fazy SmCo_5 (1320°C) znajduje się blisko linii likwidusa, co powoduje, iż otrzymana po stopieniu próbka nie powinna zawierać innych faz [61].

Strukturę krystaliczną fazy $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ można uznać za uporządkowaną substytucję dwóch atomów kobaltu w 1/3 wszystkich pozycji samaru w strukturze SmCo_5 . Dla fazy romboedrycznej Sm_2Co stałe sieciowe można rozważać w następujący sposób $a(\text{Sm}_2\text{Co}_{17})=\sqrt{3}a(\text{SmCo}_5)$, zaś $c(\text{Sm}_2\text{Co}_{17})=3c(\text{SmCo}_5)$. Dwa podstawione atomy Co są rozmieszczone powyżej i poniżej płaszczyzny podstawowej komórki elementarnej SmCo_5 , co powoduje zmniejszenie stałej sieciowej „ a ” z jednoczesnym rozszerzaniem się sieci krystalicznej w kierunku „ c ”.

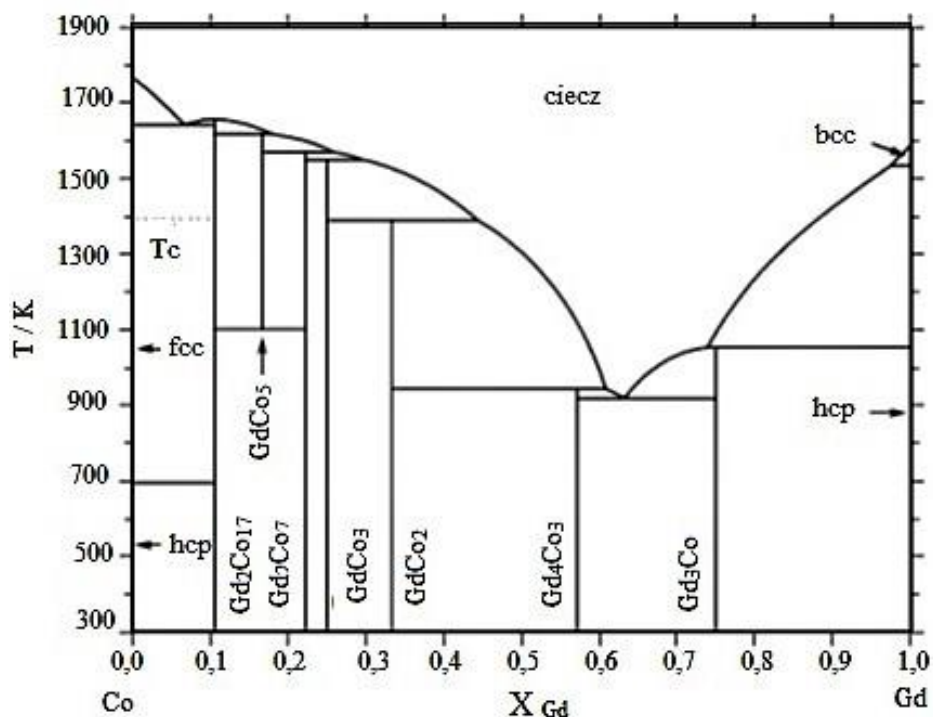
Wszystkie występujące fazy zostały zidentyfikowane i określono dla nich stałe sieciowe, grupy przestrzenne, typ strukturalny oraz symetrię. Wyżej wymienione parametry zestawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Dane krystalograficzne wszystkich zidentyfikowanych faz dla układu Sm-Co

Faza	Stale sieciowe [Å]	Symetria kryształu	Grupa przestrzenna	Typ strukturalny	Literatura
Sm_3Co	$a=7,09$ $b=9,63$ $c=6,34$	ortorombowa	$Pnma$	Fe_3C	[61]
Sm_9Co_4	$a=11,15$ $b=9,46$ $c=9,17$	ortorombowa	-	-	[61]
SmCo_2	$a=7,27$	kubiczna	$Fd-3m$	MgCu_2	[61,62]
SmCo_3	$a=5,05$ $c=24,59$	romboedryczna	$R-3m$	GdCo_3	[61]
Sm_2Co_7	$a=5,041$ $c=24,32$	heksagonalna	$P6_3/mmc$	Ce_2Ni_7	[61,63]
SmCo_5	$a=5,00$ $c=3,96$	heksagonalna	$P6mmm$	CaZn_5	[61,63]
$\alpha\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$	$a=8,39$ $c=12,21$	romboedryczna	$R-3m$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	[61]
$\beta\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$	$a=8,36$ $c=8,52$	heksagonalna	$P6_3/mmc$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	[61,64]

II.7.2. Układ Gd-Co

Po raz pierwszy próbę stworzenia diagramu fazowego układu Gd-Co podjął w roku 1961 Novy [65], lecz jego badania zdecydowanie odbiegały od tych otrzymanych w późniejszych latach przez Buschowa (1969r.) [66] i Ge (1992r) [67], dlatego też zostały one odrzucone. Ostatecznie zidentyfikowano następujące fazy: Gd_3Co , Gd_4Co_3 , $GdCo_2$, $GdCo_3$, $GdCo_5$, Gd_2Co_7 oraz Gd_2Co_{17} . Diagram fazowy układu Gd-Co został przedstawiony na Rys. 11.



Rys. 11. Diagram fazowy układu Gd-Co [68]

Podobnie jak to było w przypadku układu Sm-Co, fazy $GdCo_5$ oraz Gd_2Co_{17} , wykazują homogeniczność w wysokich zakresach temperaturowych, zaś faza $GdCo_5$ w niskich temperaturach jest niestabilna.

Zarówno faza $GdCo_5$ jak i Gd_2Co_{17} posiadają obszar homogeniczny w wysokich temperaturach. Ponadto obydwie są dimorficzne, jednak temperatury transformacji nie zostały jak do tej pory poznane.

Wszystkie typy reakcji zachodzących w układzie Gd-Co w określonej temperaturze przedstawiono w Tabeli 9. Występujące fazy zostały zidentyfikowane i określono dla nich stałe sieciowe, grupy przestrzenne, typ strukturalny oraz symetrię. Wymienione parametry zestawiono w Tabeli 10.

Tabela 9. Reakcje zachodzące w układzie Gd-Co [68-73]

Reakcja	Typ reakcji	Temperatura [K]
ciecz \rightleftharpoons GdCo ₁₇	kongruentna	1657,0
ciecz \rightleftharpoons fcc + Gd ₂ Co ₁₇	eutektyczna	1641,6
Gd ₂ Co ₁₇ + ciecz \rightleftharpoons GdCo ₅	perytektyczna	1618,6
GdCo ₅ + ciecz \rightleftharpoons Gd ₂ Co ₇	perytektyczna	1570,2
Gd ₂ Co ₇ + ciecz \rightleftharpoons GdCo ₃	perytektyczna	1549,5
Ciecz + bcc \rightleftharpoons hcp	perytektyczna	1534,9
GdCo ₃ + ciecz \rightleftharpoons GdCo ₂	perytektyczna	1388,2
GdCo ₅ \rightleftharpoons Gd ₂ Co ₁₇ + Gd ₂ Co ₇	eutektoidalna	1100,8
Ciecz + hcp \rightleftharpoons GdCo ₃	perytektyczna	1053,0
GdCo ₂ + ciecz \rightleftharpoons Gd ₄ Co ₃	perytektyczna	943,1
Ciecz \rightleftharpoons Gd ₄ Co ₃ + Gd ₃ Co	eutektyczna	917,9
Fcc + Gd ₂ Co ₁₇ \rightleftharpoons hcp	perytektoidalna	695,0

fcc- struktura regularna płasko centrowana, bcc- sieć regularna centrowana przestrzennie, hcp- struktura heksagonalna gęstego upakowania

Tabela 10. Dane krystalograficzne wszystkich zidentyfikowanych faz dla układu Gd-Co

Faza	Stałe sieciowe [Å]	Symetria kryształu	Grupa przestrzenna	Typ strukturalny	Literatura
Gd ₃ Co	a=7,05 b=9,54 c=6,32	ortorombowa	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C	[68,69]
GdCo ₂	a=7,27	kubiczna	<i>Fd3m</i>	MgCu ₂	[70]
Gd ₂ Co ₇	a=5,024 c=36,32	trygonalna/ romboedryczna	<i>R3-mh</i>	Er ₂ Co ₇	[71]
GdCo ₅	a=4,979 c=3,972	heksagonalna	<i>P6/mmm</i>	CaCu ₅	[72]
Gd ₂ Co ₁₇	a=8,377 c=12,19	trygonalna/ romboedryczna	<i>R-3mh</i>	Th ₂ Zn ₁₇	[73]
GdCo ₃	a=5,026 c=24,45	romboedryczna	<i>R3-m</i>	PuNi ₃	[74]

II.7.3. Pochłanianie wodoru przez stopy układów Sm-Co i Gd-Co

Generalnie, w literaturze brak jest informacji na temat elektrochemicznego pochłaniania wodoru przez stopy typu Sm-Co i Gd-Co. Większość dostępnych wyników badań dostarcza jedynie wiadomości na temat magnetyczności oraz wpływu wodoru na ich strukturę krystaliczną. Z reguły dotyczą one stopów SmCo_5 , Sm_2Co_7 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ oraz analogicznie GdCo_5 , Gd_2Co_7 i $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$.

Najczęściej badanym stopem jest SmCo_5 o strukturze heksagonalnej. Jest on zdolny do pochłonięcia 2,5 mola wodoru (przy ciśnieniu 20 atmosfer w temperaturze pokojowej), jednak jego struktura po tym procesie zmienia się w ortorombową i prowadzi do sproszkowania stopu. Desorpcja powoduje powrót do struktury heksagonalnej, zaś zastosowanie ciśnienia 100 bar przez 2 dni pozwala na otrzymanie wodoru SmCo_5H_3 . Zwiększanie temperatury, przy której zachodzi absorpcja nie wpływa na ilość pochłanianego wodoru. Powoduje jedynie wzrost wartości ciśnienia niezbędnego do rozpoczęcia procesu sorpcji. Badania izoterm sorpcji - desorpcji pokazują także, że występują dwie fazy odpowiedzialne za pochłanianie wodoru: α - heksagonalna o mniejszej zawartości wodoru oraz β - ortorombowa o większej ilości wodoru. Ciekawostką jest to, że stopy Sm-Co muszą posiadać więcej niż 31,1 % wag. samaru w swoim składzie, aby były zdolne do absorpcji wodoru. Zjawisko to jest spowodowane obecnością śladów $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, który nie ulega uwodornieniu w stopach o niskiej zawartości Sm. Powoduje to odkształcenia mechaniczne, które uniemożliwiają wzrost objętości sieci krystalicznej fazy SmCo_5 . Obliczono, że faza SmCo_5 tworzy wodorek o składzie $\text{SmCo}_5\text{H}_{2,6}$, dla wszystkich stopów o zawartości Sm powyżej 31,1 % wag.[75].

Faza Sm_2Co_7 zdolna jest do pochłaniania wodoru już przy ciśnieniu 1 atm. i temperaturze 70°C , a sam proces powoduje rozszerzanie się komórki elementarnej. W zależności od ilości pochłoniętego wodoru można rozróżnić fazę α (0,33 – 0,43% wag.), β oraz γ (0,51 – 0,67 % wag.).

Kolejna faza - $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ także absorbuje wodór gazowy. W temperaturze 200°C i przy ciśnieniu 12 atmosfer dochodzi jedynie do powstania fazy α , o niskiej zawartości wodoru. Do powstania fazy wysoko uwodornionej (faza β) niezbędne są wyższe

wartości ciśnienia. Podobnie jak to było w przypadku stopów SmCo_5 , ilość pochłanianego wodoru zależna jest od zawartości Sm w próbce. Przykładem są stopy o składzie $\text{Sm}(\text{Co}_{0,65}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,08}\text{Zr}_{0,02})_z$, gdzie $z = 5,0; 6,1; 7,4$; (A, B, C), stop A pochłonął 0,75% wag., B-0,51% wag., C-0,3% wag. (10 bar, temp. pokojowa). Zgodnie z wyliczeniami może zatem powstawać faza uwodorniona o składzie $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{H}_x$ ($0 \leq x \leq 5$) [75,76].

W układzie Gd-Co, najszerzej zbadanym stopem jest GdCo_5 , w którym (podobnie jak w przypadku SmCo_5) występują faza α oraz β zdolne do pochłaniania wodoru. Według badań z roku 1983 [76] jest to odpowiednio $\text{GdCo}_5\text{H}_{0,4}$ (α) oraz $\text{GdCo}_5\text{H}_{2,8}$ (β w 200 °C). Brak jest jakichkolwiek danych na temat pochłaniania wodoru przez pozostałe stopy z układu Gd-Co [77].

II.8. Teza i cele pracy

Teza pracy

Otrzymane nowe, wieloskładnikowe stopy układów (Sm, Gd)-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn) wykazują zdolność do efektywnego pochłaniania wodoru i charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami w stosunku do dwuskładnikowych stopów z układu Sm-Co i Gd-Co.

Cele pracy

- Otrzymanie nowych, wieloskładnikowych stopów lub związków międzymetalicznych z układów (Sm, Gd)-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn) o ulepszonych właściwościach elektrochemicznych i charakteryzujących się zdolnością do pochłaniania wodoru
- **Cel szczegółowy I** – uzyskanie nowych stopów międzymetalicznych na bazie $\text{Sm}_x\text{Co}_{y-z}\text{M}_z$ oraz $\text{Gd}_x\text{Co}_{y-z}\text{M}_z$, gdzie M = Li, Mg, Al, Si, Sn
- **Cel szczegółowy II** – badania strukturalne, analiza fazowa, charakterystyka elektrochemiczna, badania sorpcji wodoru nowo otrzymanych stopów i ocena możliwości ich zastosowania jako materiałów dla systemów magazynowania wodoru oraz ogniw wodorkowych.

III. METODYKA BADAŃ

III.1. Stosowane metody badawcze

W poniższym rozdziale została opisana metoda otrzymywania nowych stopów międzymetalicznych oraz techniki zastosowane do pełnego ich scharakteryzowania, a także określenia ich przydatności jako materiałów elektrodowych w ogniwach wodorkowych.

III.1.1. Synteza

Pierwszym etapem syntezy było odważenie odpowiednich ilości czystych pierwiastków. Każda z przygotowanych próbek o masie 2g.

Do syntezy użyto: Sm (Sigma Aldrich, czystość > 99%), Co (Sigma Aldrich, czystość 99,99%), Gd (Sigma Aldrich, czystość > 99 %), Li (Sigma Aldrich, czystość > 99%), Mg (Sigma Aldrich, czystość 99,99%), Al (Sigma Aldrich, czystość 99,99%), Si (Sigma Aldrich, czystość 99,999%), Sn (Sigma Aldrich, czystość 99,99%).

Przygotowane w ten sposób stopy zostały sprasowane w tabletki o średnicy jednego centymetra z użyciem prasy laboratoryjnej o nacisku dziesięciu ton.

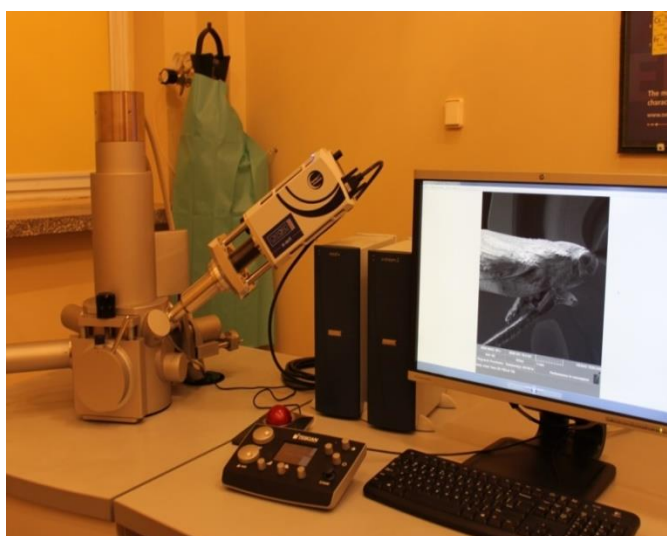
Kolejnym etapem było czterokrotne stopienie każdej z próbek w piecu łukowym (Rys. 12.) z zastosowaniem gazu obojętnego - argonu. Następnie każda z nich była zamykana w kwarcowej ampule (w atmosferze próżni) i poddana procesowi homogenizacji w temperaturze 600°C przez 300 godzin. Po tym procesie ampule były gwałtownie schładzane, co stanowiło ostatni etap syntezy.



Rys. 12. Piec łukowy

III.1.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz Mikroanaliza rentgenowska (EDS)

W celu określenia jednorodności próbki oraz zawartości procentowej pierwiastków (analiza jakościowa i ilościowa) przeprowadziłem badania skaningowym mikroskopem elektronowym Vega 3 firmy Tescan z przystawką EDS (Energy Dispersive Spectrometer) (Rys. 13.) wyposażonym w detektor SE (secondary electrons) oraz BSE (backscattered electrons). Wykorzystany sprzęt znajduje się na wyposażeniu Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego, Uniwersytetu Humanistyczno - Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie.



Rys. 13. Mikroskop elektronowy z przystawką EDS Firmy Tescan

Każda z próbek została przygotowana do pomiaru poprzez przeprowadzenie zglądu metalograficznego. Dla wszystkich próbek zostało wykonane zdjęcie wycinka badanego stopu z powiększeniem 500x, WD = 15mm (working distance) z użyciem detektora BSE (Backscattered electrons) oraz wykonana analiza składu ilościowego pierwiastków za pomocą detektora EDS.

III.1.3. Dyfraktometria proszkowa

W celu określenia składu fazowego otrzymanych stopów zostały przeprowadzone badania dyfraktometryczne metodą dyfraktometrii proszkowej.

Niewielka część każdej z otrzymanych próbek została sproszkowana i wykonano dla niej pomiar na jednym z dwóch dyfraktometrów proszkowych o geometrii pomiarowej typu Bragga-Brentano, w temperaturze pokojowej w ciśnieniu atmosferycznym. W zależności od próbki stosowano krok pomiaru od 0,015 do 0,05°, a czas pomiaru od kilku do kilkunastu godzin. Wykorzystano dyfraktometry:

- STOE STADI P wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą molibdenową $K\alpha = 0,71073\text{nm}$ będącego na wyposażeniu Uniwersytetu Karlsruhe, Niemcy
- HZG-4 wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą żelazną $K\alpha = 1,93631\text{ nm}$, Uniwersytet Ivana Franko, Lwów, Ukraina.

III.1.4. Rentgenowska analiza fazowa. Metoda Rietvelda

Otrzymane dyfraktogramy zostały poddane analizie z użyciem pakietu programów FullProf, poprzez porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych z teoretycznymi zawartymi w bazach krystalograficznych ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [78-80] oraz Pearson Crystal Structure Database [81].

W celu analizy struktury krystalicznej oraz parametrów komórki elementarnej wykorzystano tzw. analizę Rietvelda [82-84]. Jest to sposób analizy dyfraktogramów oparty na nieliniowej metodzie najmniejszych kwadratów, został opracowany przez Hugo Rietvelda i zaimplementowany do pakietu programów FullProff [85-87].

Wyżej wymieniona metoda pozwala na udokładnienie parametrów strukturalnych materiału tj. parametry sieci, współrzędne atomów, czynniki temperaturowe, obsadzenia pozycji atomów wszystkich faz występujących w próbce. Dla przeprowadzania udokładnienia struktury krystalicznej metodą Rietvelda dyfraktogram badanego materiału musi być przedstawiony jako zależność dwuwymiarowa. Taki dyfraktogram składa się z punktów opisujących natężenie wiązki ugiętej w funkcji długości wektora dyfrakcji Q , wyrażonej przez kąt 2θ , energii itp. Natężenie wiązki ugiętej jest opisane za pomocą kinematycznej teorii dyfrakcji, która jest podstawą w obliczeniach teoretycznych dyfraktogramów w metodzie Rietvelda. Matematycznie metoda opiera się na optymalizacji modelu składającego się z zestawu parametrów opisujących strukturę materiału, geometryczne i optyczne warunki pomiaru.

Poszukiwanie najlepiej oddającego modelu przeprowadza się poprzez minimalizację różnicy między dyfraktogramem obliczonym i eksperymentalnym. Każdy dyfraktogram można opisać bazując na fizycznych parametrach ukazujących rozproszenie fotonów rentgenowskich na polikrystalicznym materiale. Takie parametry można podzielić na pięć grup [83]:

I. Parametry materiału (opisują grupę przestrzenną kryształu i amplitudę strukturalną ugiętej na kryształach wiązki):

1. parametry sieci
2. położenia atomów
3. obsadzenie pozycji atomowych
4. czynniki temperaturowe

II. Parametry kształtu refleksu (opisują kształt zmierzonych refleksów oraz zmianę tego kształtu z kątem dyfrakcji):

1. FWHM (szerokość połowkowa refleksów i zmiana szerokości z kątem)
2. parametry określające kształt refleksu i jego zmiany z kątem
3. asymetria refleksów i jej zmiany z kątem

III. Warunki pomiaru (opisują wybraną geometrię pomiaru oraz charakterystykę wiązki pierwotnej i rozproszonego promieniowania rentgenowskiego):

1. długość fali
2. błędy systematyczne wynikający z geometrii pomiaru
3. parametry tła

IV. Parametry przygotowania próbki:

1. czynnik ekstynkcji (związany z rozmiarem krystalitów)
2. orientacja uprzywilejowana (związana z kształtem i sposobem ułożenia krystalitów)
3. rozmiary próbki
4. chropowatość powierzchni próbki

V. Czynniki skali.

Parametry z grup I, II, IV i V są niezależne dla każdej fazy składowej.

Przed udokładnieniem należy dobrać odpowiedni startowy model opisujący strukturę krystaliczną faz składowych preparatu. W niniejszej pracy modele startowe były zaczerpnięte z danych krystalograficznych zawartych w bazach ICSD oraz Pearson Crystal Structure Database. Refleksy pochodzące od faz nie uwzględnione w modelu są widoczne na krzywej różnicowej. Wynikiem udokładniania struktury materiałów metodą Rietvelda są parametry strukturalne wspomnianych faz i zbudowany na ich podstawie dyfraktogram teoretyczny [85-87].

Dodatkowo na podstawie obliczonego w trakcie analizy czynnika skali możemy wyliczyć ilości poszczególnych faz według wzoru:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_i S_i(ZMV)_i} \quad (14)$$

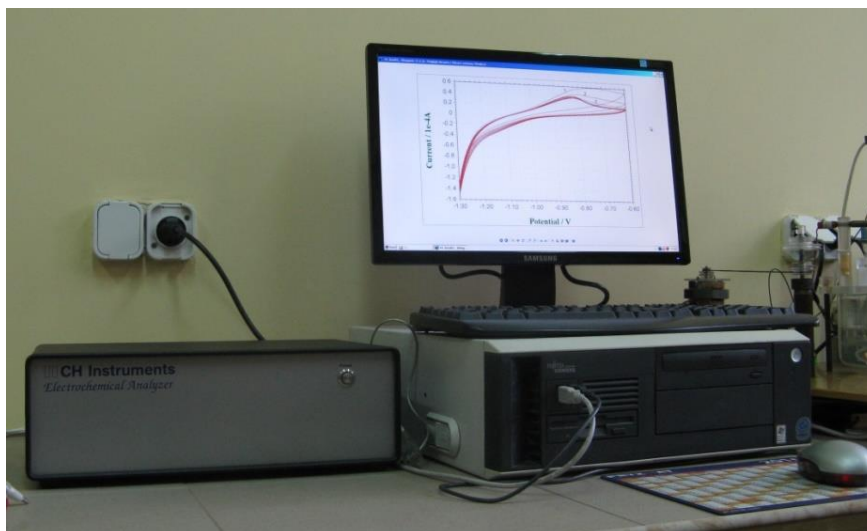
gdzie:

W_p - udział wagowy fazy p w mieszaninie; S - skala; Z - ilość jednostek formalnych przypadających na komórkę elementarną; M - masa molowa związku;

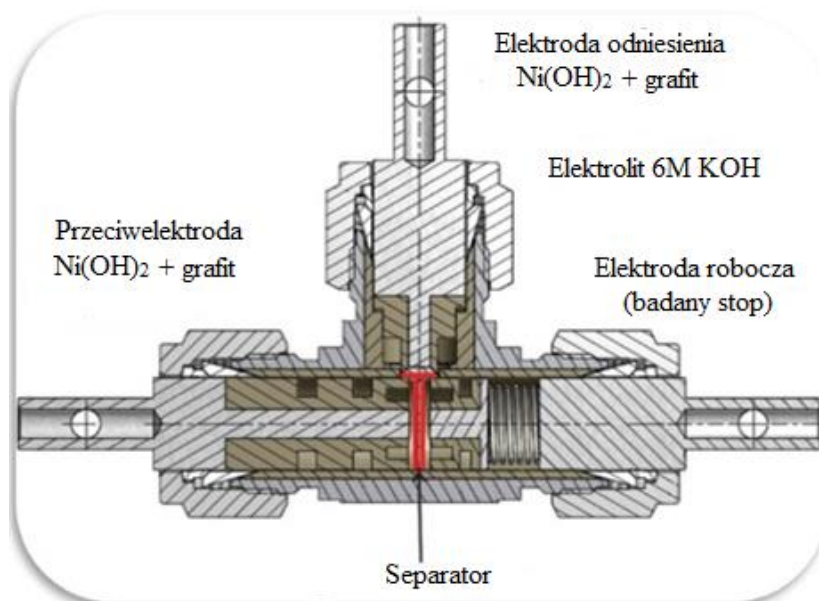
V - objętość komórki elementarnej badanego materiału.

III.1.5. Badania Elektrochemiczne

W celu określenia właściwości elektrochemicznych otrzymanych materiałów przeprowadzono badania na elektrochemicznej stacji pomiarowej CHI6054E (CH INSTRUMENTS, USA) [88] (Rys. 14.) w układzie trójelektrodowym przedstawionym na Rys. 15. Elektrode roboczą stanowi badany stop (postać lita) o masie 1g. Elektrode odniesienia stanowi mieszanina wodorotlenku niklu (Ni(OH)_2) oraz grafitu (odpowiednio w stosunku 70% do 30%) nasączona elektrolitem (6 M roztworem wodorotlenkiem potasu). Trzecią elektrodę stanowi elektroda pomocnicza, która jest identyczna jak elektroda odniesienia.



Rys. 14. Elektrochemiczna stacja pomiarowa CHI6054E (CH INSTRUMENTS, USA)



Rys. 15. Układ pomiarowy (trójelektrodowy) - cela pomiarowa typu SWAGELOK

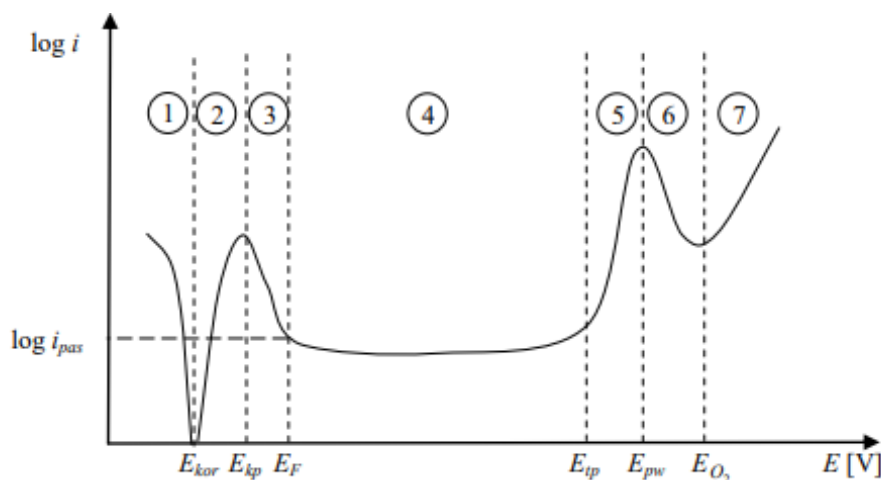
III.1.5.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji

Podstawowym badaniem mającym na celu ocenę podatności na korozję stopów jest wyznaczenie korozyjnych charakterystyk stałoprądowych powszechnie znanych jako krzywe polaryzacji. Biorąc pod uwagę metodykę i parametry doświadczalne można podzielić je na [89-91]:

- a) potencjokinetyczne (potencjodynamiczne) - zmiana potencjału elektrody E zachodzi w czasie zgodnie z zastosowanym programem, zaś prąd jest rejestrowany w funkcji potencjału $I = f(E)$
- b) galwanokinetyczne - w tej metodzie dochodzi do zmiany prądu I w czasie zgodnie z zadaniem programem, zaś potencjał E jest rejestrowany w funkcji prądu $E = f(I)$
- c) potencjostatyczne - wartość potencjału E jest stała, prąd jest rejestrowany w funkcji czasu
- d) galwanostatyczne - w trakcie przepływu stałego prądu zewnętrznego I rejestrowana jest zmiana potencjału elektrody badanej E w funkcji czasu $I = \text{const.}$

W niniejszej pracy skupiono się na pomiarach potencjodynamicznych krzywych polaryzacji tzn. zależności logarytmu gęstości prądu od potencjału elektrody E . Na ich podstawie zostaną wyznaczone potencjały korozyjne badanych stopów poprzez ekstrapolację prostych metodą Tafela. Umożliwi to ocenę podatności na korozję i porównania materiałów.

Rejestracja krzywych polaryzacji w szerokim zakresie potencjału pozwala na wyznaczenie obszarów, w których dany stop ulega korozji czy też pasywacji. Na Rys. 16. przedstawiono typową krzywą polaryzacji metalu ulegającemu pasywacji, dla której zaznaczono procesy zachodzące w trakcie pomiaru.



Rys. 16. Krzywa polaryzacji (w układzie półlogarytmicznym) dla metalu ulegającemu pasywacji [65]: 1 - obszar odporności, 2 - obszar aktywnego roztwarzania, 3 - pasywacja, 4 - obszar pasywny, 5 - transpasywacja, 6 - wtórna pasywacja, 7 - wydzielanie tlenu. E_{kor} - potencjał korozyjny, E_{kp} - potencjał krytyczny pasywacji i_{pas} - gęstość prądu pasywacji, E_F - potencjał Fladego, E_{tp} - potencjał transpasywacji, E_{pw} - potencjał wtórnej pasywacji, E_{O_2} - potencjał wydzielania tlenu

Poniżej potencjału korozyjnego E_{kor} metal wykazuje odporność na korozję, zaś powyżej tego potencjału dochodzi do utleniania metalu. Jest to zakres aktywny, w którym spełnione jest zależność Tafela. Początkowo produkt reakcji utleniania jest rozpuszczalny, lecz gdy potencjał osiągnie wartość krytyczną pasywacji E_{kp} szybkość rozpuszczania spada do wartości określonej gęstością prądu pasywacji i_{pas} . W tym zakresie metal zaczyna ulegać pasywacji. Na powierzchni metalu powstaje warstewka tlenkowa, stan pasywny następuje, gdy prąd osiągnie wartość minimalną - wartość potencjału odpowiada wtedy potencjałowi Fladego E_F . Kończącym etapem pasywacji jest osiągnięcie przez powierzchnię próbki potencjału transpasywacji E_{tp} , powyżej którego następuje ponowne roztwarzanie metalu lub stopu, co jest związane z dalszym utlenianiem się kationów metali tworzących warstwę pasywną. Może to prowadzić do utworzenia warstwy tlenkowej, w której metale będą występowały na wyższym stopniu utlenienia lub do całkowitego rozpuszczenia warstwy pasywnej.

W przypadku jeszcze silniejszej polaryzacji dochodzi do wtórnej pasywacji i wydzielania tlenu.

Wykonanie pomiarów w zakresie $\pm 0,25V$ wokół potencjału korozyjnego powoduje, iż spełnione jest równanie Tafela:

- dla obszaru katodowego

$$\eta_{\text{kat}} = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j \quad (15)$$

- dla obszaru anodowego

$$\eta_{\text{anod}} = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log j \quad (16)$$

gdzie: η - nadpotencjał ($\eta = E - E^0$)

R - stała gazowa ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T - temperatura [K]

α - katodowy współczynnik przejścia

z - ilość wymienianych elektronów

F - stała Faraday'a ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

j_0 - gęstość prądu wymiany [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]

j - gęstość prądu [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]

Możliwe jest także zapisanie równania Tafela w postaci ogólnej:

$$\eta = a + b \log |j| \quad (17)$$

gdzie: a - stała, która dla $\eta=0$ wyznacza wartość gęstości prądu wymiany;

b - stała Tafela, współczynnik kierunkowy linii polaryzacji [V]

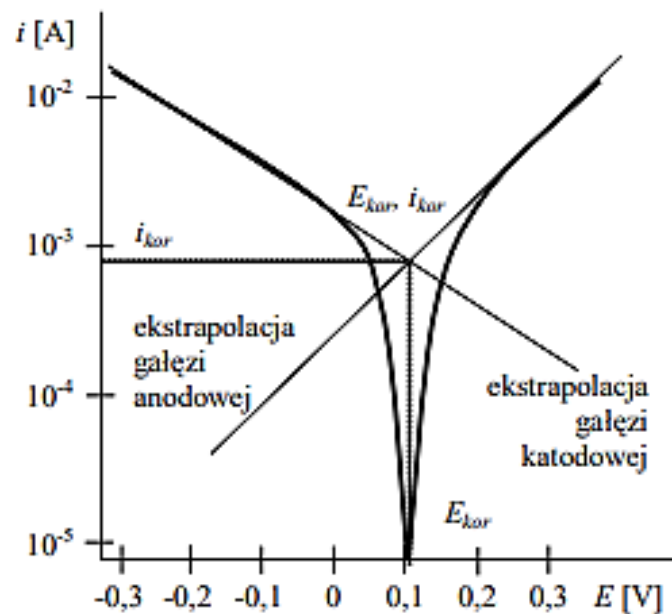
Równanie (17) pokazuje liniową zależność pomiędzy logarytmem gęstości prądu, a nadpotencjałem. Ekstrapolując te linie do wartości $\eta = 0$ otrzymuje się $\log j_0$, a z ich nachylenia można wyznaczyć współczynnik przeniesienia elektronu α . Równanie Tafela jest spełnione jedynie przy dużych wartościach nadpotencjału (50-70mV).

Równanie Tafela można również zapisać jako:

$$E = a + b \log |j| \quad (18)$$

Powyższa postać równania Tafela stosowana jest tylko w przypadku, gdy reakcja przejścia jest nieodwracalna, nie jest znana wartość potencjału E^0 i nie jest możliwe określenie wartości nadpotencjału.

W przypadku badania metod korozyjnych metoda ekstrapolacji prostych Tafela używana jest głównie do wyznaczania wartości prądu korozyjnego oraz określenia szybkości zachodzącej korozji [90]. Przykładowy wykres Tafela przedstawia Rys. 17.



Rys. 17. Przykładowy wykres Tafela z wyznaczonym potencjałem korozyjnym [90]

Metoda Tafela pozwala określić wartość potencjału korozyjnego w sposób bezpośredni (Rys. 17.) lub pośredni poprzez wyznaczenie wartości współczynników Tafela (b_a i b_k).

Na pośrednie wyznaczenie wartości prądu korozyjnego pozwala przekształcone równanie Sterna - Geary'ego:

$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,3(b_a b_k)R_p} \quad (19)$$

gdzie: b_a i b_k są nachyleniami odpowiednio anodowego i katodowego odcinka Tafela [$V \cdot \text{dec}^{-1}$], R_p - opór polaryzacyjny przy potencjale korozyjnym [$\Omega \cdot \text{cm}^2$].

Wartość oporu polaryzacyjnego jest odwrotnością współczynnika nachylenia odcinka prostoliniowego zależności $j=f(\eta)$ lub $j=f(E)$, zarejestrowanej przy bardzo małej wartości nadpotencjału ($\pm 20\text{mV}$ od potencjału korozyjnego).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} = \frac{RT}{Fj_0} \quad (20)$$

Jeżeli jednak nie jest znana wartość współczynników Tafela lub nie jest możliwe ich wyznaczenie z danych doświadczalnych, wartość prądu korozyjnego szacuje

się z przybliżonego równania Sterna-Geary'ego zakładając, iż $b_a=b_k=0,12 V \cdot \text{dec}^{-1}$.

$$i_{kor} = \frac{0,026}{R_p} \quad (21)$$

Metoda ekstrapolacji prostych Tafela ma jednak ograniczenia i nie może być stosowana do układów korozyjnych, w których występują czynniki zniekształcające przebieg wykresu Tafela np. nadmierna polaryzacja stężeniowa, większa liczba procesów redukcji i utlenienia, efekty adsorpcyjne czy obecność obszarów pasywnych [89,90].

III.1.5.2. Woltamperometria cykliczna

Kolejną techniką, którą zastosowano do charakteryzacji zsyntezowanych stopów jest woltamperometria cykliczna CV (ang. *cyclic voltamperometry*). Polega na pomiarze natężenia płynącego prądu w zależności od zmieniającego się liniowo w czasie potencjału z szybkością polaryzacji $v=dE/dt$. Następuje cykliczna zmiana wartości potencjału elektrody pracującej pomiędzy dwoma wartościami granicznymi. Zakres szybkości zmiany potencjału może przyjmować wartości od kilku mili wolt na sekundę do setek wolt na sekundę. Zmniejszanie potencjału powoduje powstanie piku prądu

katodowego (redukcja), po odwróceniu kierunku powstaje pik prądu anodowego (utlenienie). Możliwe jest powtórzenie n - cykli pomiarowych, co pozwala określić czy następuje stabilizacja procesów elektrodowych (czy są one odwracalne). W przypadku próbek badanych w niniejszej pracy można określić czy proces nawodorowania badanego stopu jest w pełni odwracalny, a tym samym czy możliwe jest potencjalne zastosowanie go jako materiału elektrodowego w bateriach typu NiMH. Prądy dodatnie oznaczają proces utlenienia, czyli desorpcji wodoru, a prądy ujemne, związane z procesem redukcji, odpowiadają procesom ab- i adsorpcji wodoru [89-93].

III.1.5.3. Chronopotencjometria cykliczna

Chronopotencjometria polega na działaniu na układ prądem o określonym natężeniu i pomiarze zmiany potencjału w funkcji czasu. Jeżeli układ osiągnie zadaną wartość potencjału bądź upłynie określony czas, dochodzi do zmiany potencjału i rozładowywania układu ustalonym prądem. Chronopotencjometria pozwala tym samym na określenie pojemności i oporu układów, przeprowadzenie wielokrotnych cykli ładowania/rozładowania oraz służy do wyznaczenia stabilności badanych systemów. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów możliwe jest wyznaczenie pojemności rozładowania badanego półogniwa, na podstawie Prawa Faradaya [92,93]:

$$Q_{\text{doświadczalne}} = \frac{iAt}{3600M_w} [\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (22)$$

gdzie: Q - pojemność [$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$]

i - gęstość prądu rozładowania [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$]

A - powierzchnia aktywna próbki [m^2]

t - czas rozładowania [s]

M_w - masa molowa badanego związku [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

III.1.5.4. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS z ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) jest powszechnie stosowaną techniką pozwalającą badać właściwości elektrochemiczne i korozyjne materiałów. Umożliwia rozdzielenie procesów elektrodowych od procesów dyfuzyjnych i wpływu elektrolitu. Dodatkowo pozwala zbadać poszczególne elementy układu elektrochemicznego, np. reakcję przeniesienia ładunku, dyfuzji, oporu elektrolitu czy też powierzchni próbki (porowatości, powierzchni właściwej itd.).

Metoda EIS polega na naruszeniu równowagi badanego układu przez zmiennoprądowy sygnał o danym potencjale i częstotliwości. Odpowiedź następującą w formie prądowej o amplitudzie pomniejszonej o opór próbki i przesuniętej w fazie względem sygnału powodującego wzbudzenie. Otrzymując przesunięcie fazowe oraz moduł impedancji Z , który wynika z różnic między sygnałami, można wyznaczyć punkt na płaszczyźnie $Re(Z)$ - $Im(Z)$ (rzeczywista i urojona część impedancji). Z racji tego, iż poszczególne procesy mają różne czasy odpowiedzi po naruszeniu równowagi, odpowiedź układu jest zależna od częstotliwości, a co za tym idzie, możliwe jest rozdzielenie poszczególnych procesów i ich analiza [94-96].

Jeżeli zatem spowoduje się zaburzenie układu zmiennoprądowym sygnałem napięciowym o małej amplitudzie według wzoru:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (23)$$

gdzie:

$E(t)$ - potencjał (w czasie t) [V]

t - czas [s]

E_0 - amplituda sygnału [V]

ω - częstotliwość kołowa ($\omega=2\pi f$, f -częstotliwość [Hz])

Wywoła to odpowiedź układu opisaną według wzoru:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (24)$$

gdzie:

$I(t)$ - natężenie prądu (w czasie t) [A]

t - czas [s]

I_0 - amplituda sygnału [A]

ω - częstotliwość kołowa ($\omega = 2\pi f$, f – częstotliwość) [Hz]

φ - przesunięcie fazowe

Impedancję zatem można przedstawić za pomocą wzoru:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)} \quad (25)$$

gdzie:

Z - impedancja

Z_0 - moduł impedancji

φ - przesunięcie fazowe

Dane pomiarowe można przedstawić za pomocą wykresów:

Nyquista - krzywa w układzie $Re(Z) - Im(Z)$

Bode'ego - dwie krzywe: w układzie $\log(f) - \log(z)$ oraz drugi $\log(f) - \log(\varphi)$

Wykresy typu Nyquista pozwalają na interpretację natury zachodzących procesów. Wykresy typu Bode'ego dają możliwość ustalenia ilości elementów i zakresów częstotliwości w których występują.

Wzajemną relację między tymi typami wykresów przedstawiają poniższe równania:

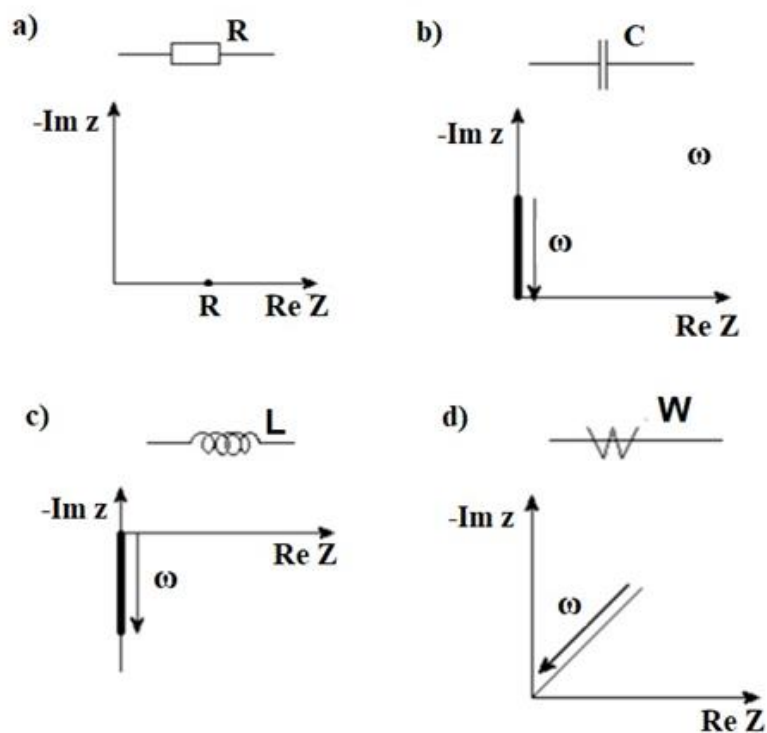
$$Re(Z) = |Z| \cdot \cos\varphi \quad (26)$$

$$-Im(Z) = -|Z| \cdot \sin\varphi \quad (27)$$

Ułatwienie interpretacji otrzymanych wyników spektroskopii impedancyjnej powoduje to, iż większość procesów elektrochemicznych lub fizycznych można przedstawić jako elementy elektryczne obwodów o określonych stałych czasowych. Za przykład może tu posłużyć warstwa podwójna na elektrodzie, którą można przedstawić jako kondensator. Dlatego też widma impedancyjne interpretuje się jako obwody zastępcze tzn. każdy proces, który zachodzi ma swój odpowiednik w postaci elementu elektrycznego. Całość składana jest w układ zastępczy przedstawiający wszystkie zachodzące procesy. Te zależne od siebie łączy się równolegle, zaś te które są niezależne - szeregowo.

Poszczególne elementy mogą zostać przedstawione za pomocą wykresów Nyquista (Rys. 18.) i opisane w następujący sposób [96]:

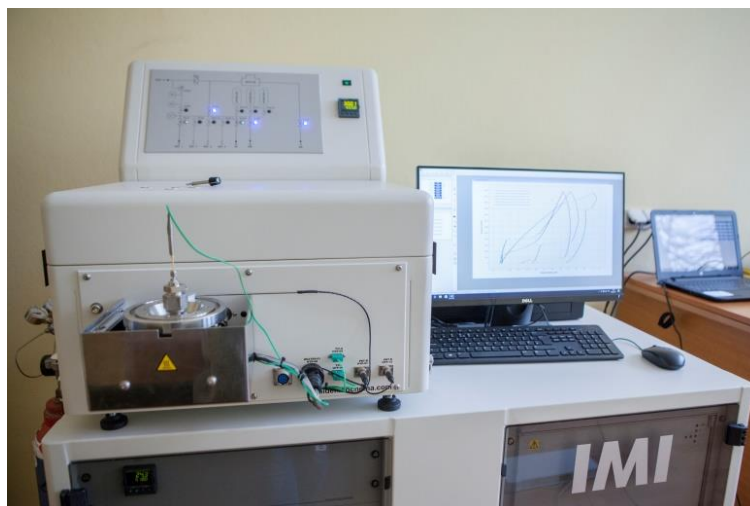
- opór (opornik) $Z = R$ (R - opór)
- pojemność (kondensator) $Z = -1/i\omega C$ (C - pojemność)
- indukcyjność (cewka) $Z = i\omega L$ (L - indukcyjność)
- element stałofazowy (oznaczany Q) $Z = 1/(Z_0(i\omega)^n)$ (n - współczynnik niedoskonałości elementu)
- impedancja Warburga (oznaczana W) $Z = 1/(Z_0(i\omega)^{1/2})$



Rys. 18. Wykresy Nyquista dla: a) opornika, b) kondensatora, c) cewki, d) elementu dyfuzyjnego Warburga [96]

III.1.6. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej

Wybrane próbki, które wykazywały potencjał do pochłaniania wodoru w formie gazowej zostały przebadane za pomocą aparatu IMI-HTP (Rys. 19.) firmy Hiden Isochema [97]. Umożliwia on pomiar w zakresie temperaturowym od 30°C do 500°C oraz ciśnieniu wodoru do 200 bar.



Rys. 19. Aparat do badania sorpcji wodoru w formie gazowej IMI-HTP firmy Hiden Isochema

Całość pomiaru oparta jest na statycznej metodzie Sieverta tzn. ilość zaabsorbowanego/zdesorbowanego wodoru wyznaczana jest na podstawie różnicy ciśnień, a cały proces zachodzi w stałej temperaturze. Gdy dojdzie do absorpcji, ciśnienie wodoru w reaktorze zmniejsza się i ilość wodoru może być wyznaczona ze wzoru:

$$\Delta n_m = \frac{p_1 V_1}{ZRT} - \frac{p_3 (V_1 + V_2)}{ZRT} \quad (28)$$

gdzie:

Δn_m - ilość moli wodoru zaabsorbowanego przez badaną próbkę

p_1 - ciśnienie początkowe wodoru V_1 - objętość początkowa wodoru

p_2 - ciśnienie końcowe wodoru V_2 - objętość końcowa wodoru

p_3 - ciśnienie równowagowe R - stała gazowa

Z - współczynnik ściśliwości gazu T - temperatura

Podsumowując, wyznaczono izotermy absorpcji/desorpcji wodoru w wybranym zakresie ciśnień, co pozwala poznać kinetykę sorpcji (absorpcji/desorpcji) wodoru, przeanalizować ilość wodoru zaabsorbowanego oraz czy powstają wodorki stałe. Ponadto można wyznaczyć wykres van't Hoffa umożliwiając obliczenie entalpii sorpcji [98].

IV. WYNIKI BADAŃ

IV.1. Charakterystyka stopów układu Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)

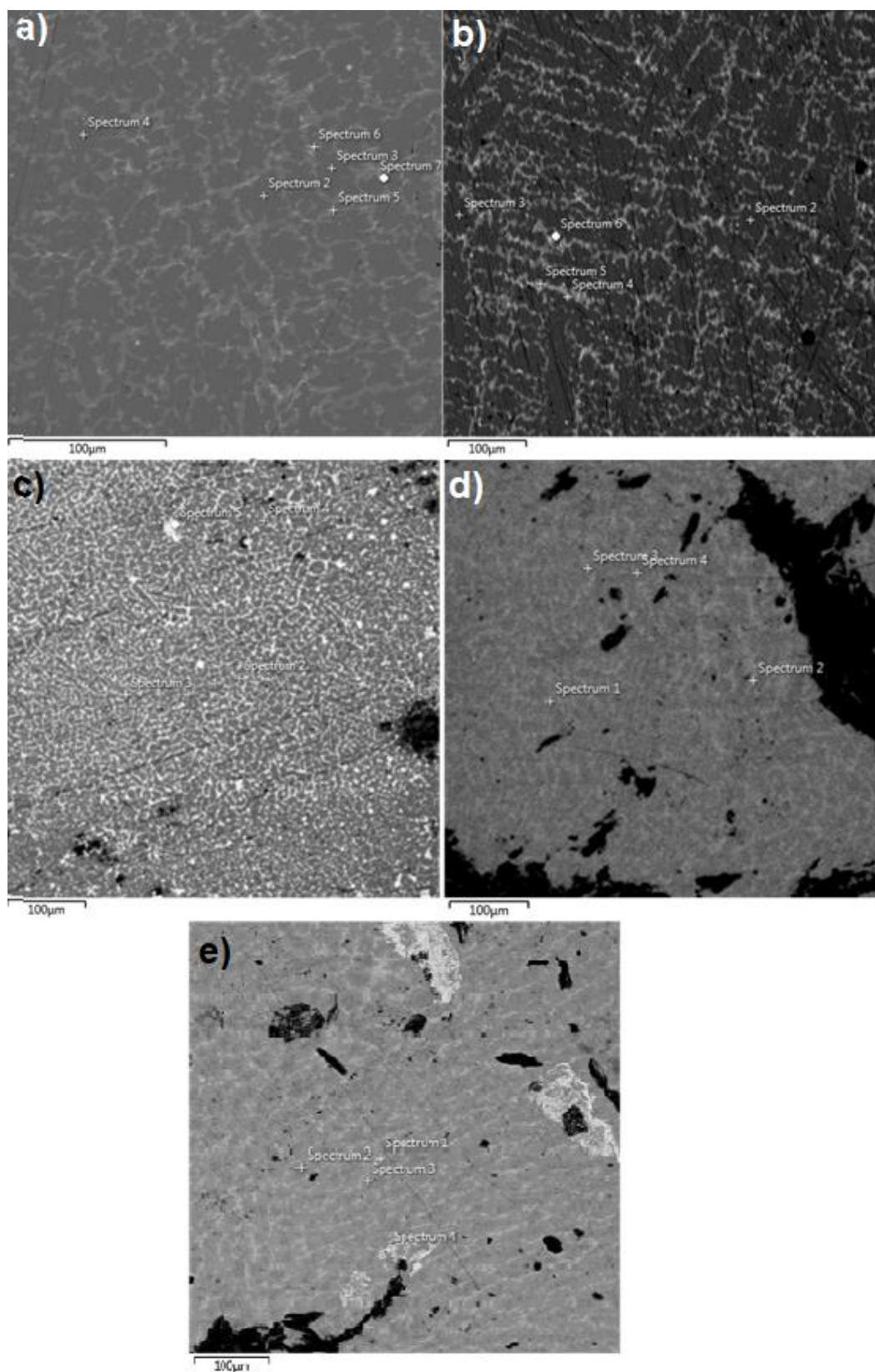
IV.1.1. Analiza fazowa stopów typu Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)

W ramach pracy dokonano syntezy 10 próbek z układu Sm-Co-M M = Li, Mg, Al, Si, Sn metodą opisaną już wcześniej w rozdziale III.1.1. Synteza. Pierwszą serię próbek przedstawia Tabela 11.

Tabela 11. Skład zsyntezowanych próbek

Numer stopu	Skład
1	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
2	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$
3	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$
4	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$
5	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$

Każda z próbek została przeanalizowana za pomocą mikroskopu elektronowego z analizą EDS. Obrazy mikroskopowe zostały przedstawione na Rys. 20. Zawartość procentową pierwiastków w poszczególnych próbkach zawiera Tabela 12. Metoda EDS nie pozwala określić ilości litu zawartego w danej fazie.



Rys. 20. Obrazy mikroskopowe: a) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ b) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$
 c) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$; d) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$. e) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$

Tabela 12. Wyniki analizy EDS (Zawartość procentowa pierwiastków w procentach atomowych. Punkt pomiarowy - Spectrum)

Pierwiastek	Spectrum 1 [% at.]	Spectrum 2 [% at.]	Spectrum 3 [% at.]	Spectrum 4 [% at.]	Spectrum 5 [% at.]	Spectrum 6 [% at.]	Spectrum 7 [% at.]
Sm₂Co₁₇							
Sm		10,7	10,7	10,7	15,5	15,5	15,5
Co		89,3	89,3	89,3	84,5	84,5	84,5
Sm₂Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y							
Sm		10,7	10,7	10,7	16,4	16,4	16,4
Co		84,3	84,3	84,3	78,7	78,5	78,7
Al		5,0	5,0	5,0	4,9	5,1	4,9
Li		-	-	-	-	-	-
Sm₂Co_{17-(x+y)}Sn_xLi_y							
Sm		14	15,7	15	17,6		
Co		82,6	80,0	81,1	76,3		
Sn		3,4	4,3	3,9	6,1		
Li		-	-	-	-		
Sm₂Co_{17-(x+y)}Si_xLi_y							
Sm	13,2	13,1	12,4	14,0			
Co	83	82,9	83,7	81,9			
Si	3,8	4,0	4,0	4,1			
Li	-	-	-	-			
Sm₂Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y							
Sm	15,4	14,9	15,3	19,1			
Co	84,1	83,5	84,4	80,5			
Mg	0,5	1,6	0,3	0,4			
Li	-	-	-	-			

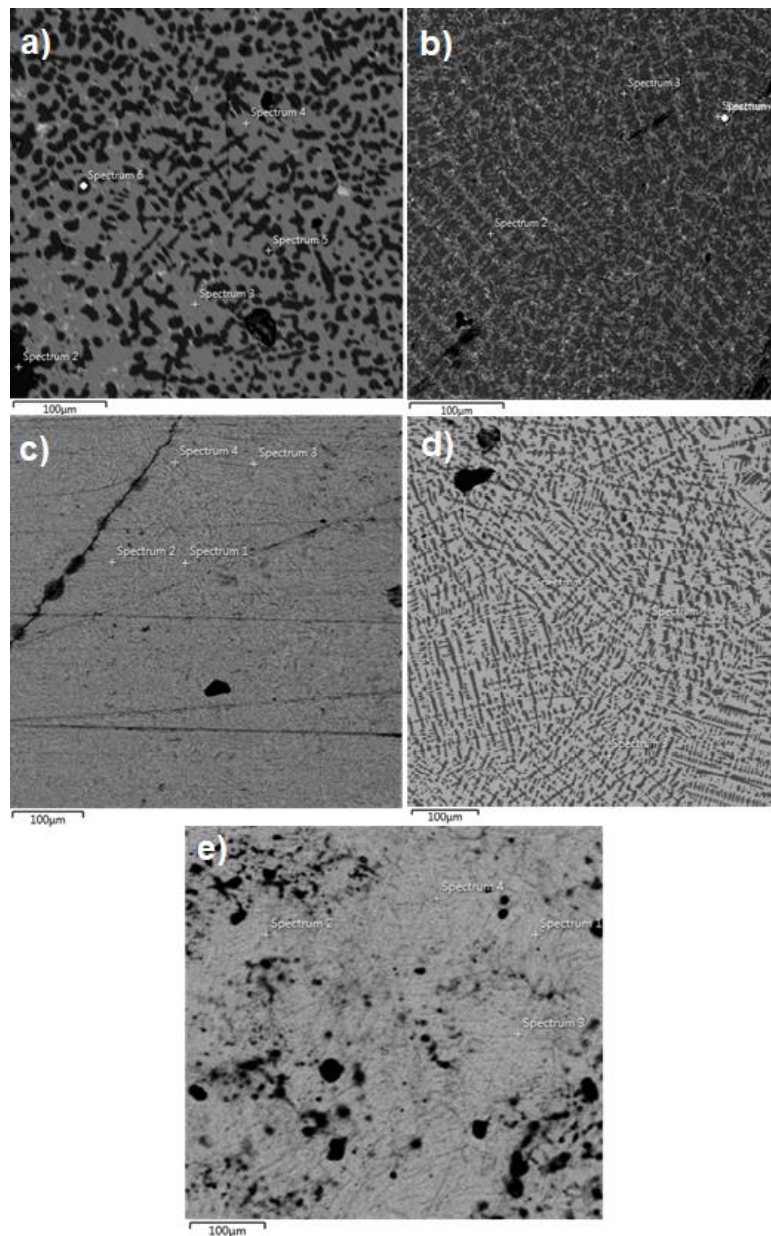
Drugą serię stopów przedstawia Tabela 13.

Tabela 13. Skład syntezowanych stopów serii drugiej

Numer stopu	Skład
6	Sm ₂ Co _(17-2x) Mg _{2x}
7	Sm ₂ Co _(17-x) Mg _x
8	Sm ₂ Co _(17-x+y) Mg _x Li _y ; Mg:Li 1:1
9	Sm ₂ Co _(17-x+y) Mg _{1x} Li _{0y} ; Mg:Li 1,5:0,5
10	Sm ₂ Co _(17-x+y) Mg _{0x} Li _y ; Mg:Li 0,5:1,5

Przygotowane próbki zawierały różne ilości magnezu. Stop $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$ zawierał dwukrotnie więcej niż $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$. W dalszych próbkach stosunek ilości Mg do Li zmieniał się 0,5:1,5 poprzez 1:1 do 1,5:0,5.

Każda z próbek została przeanalizowana za pomocą mikroskopu elektronowego z analizą EDS. Obrazy mikroskopowe dla każdej z próbek zostały przedstawione na Rys. 21. Zawartość procentową pierwiastków w poszczególnych próbkach zawiera Tabela 14.



Rys. 21. Obrazy mikroskopowe: a) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$ b) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$
 c) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1 d) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_{1x}\text{Li}_{0y}$; Mg:Li 1,5:0,5
 e) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_{0x}\text{Li}_y$; Mg:Li 0,5:1,5

Tabela 14. Wyniki analizy EDS (Zawartość procentowa pierwiastków w procentach atomowych. Punktach pomiarowy - Spectrum)

Pierwiastek	Spectrum 1 [% at.]	Spectrum 2 [% at.]	Spectrum 3 [% at.]	Spectrum 4 [% at.]	Spectrum 5 [% at.]	Spectrum 6 [% at.]
Sm₂Co_(17-2x)Mg_{2x}						
Sm			10,6	10,2	0	0
Co			88,7	89,4	100	100
Mg			0,8	0,4	0	0
Sm₂Co_(17-x)Mg_x						
Sm		11,2	11,0	14,9	28,2	
Co		88,7	88,9	84,8	70,4	
Mg		0,1	0,1	0,3	1,4	
Sm₂Co_(17-x+y)Mg_xLi_y; Mg:Li 1:1						
Sm	10	7,3	10	2,0		
Co	90	92,2	90	97,9		
Mg	0	0,4	0	0,1		
Li	-	-	-	-		
Sm₂Co_(17-x+y)Mg_{1x}Li_{0y}; Mg:Li 1,5:0,5						
Sm	0	10,4	10			
Co	100	89,6	90			
Mg	0	0	0			
Li	-	-	-			
Sm₂Co_(17-x+y)Mg_{0x}Li_y; Mg:Li 0,5:1,5						
Sm	8,5	8,7	8,5	9,3		
Co	90,7	90,8	91,3	90,3		
Mg	0,7	0,4	0,2	0,3		
Li	-	-	-	-		

Analizując powyższe wyniki można stwierdzić, iż każda z próbek zawiera fazę Sm₂Co₁₇ oraz fazę SmCo₅. Aby to potwierdzić niezbędne jest jednak przeanalizowanie danych rentgenowskich. Ponadto w próbkach Sm₂Co_(17-2x)Mg_{2x}, Sm₂Co_(17-x)Mg_x, Sm₂Co_(17-x+y)Mg_xLi_y; Mg:Li 1:1, Sm₂Co_(17-x+y)Mg_{1x}Li_{0y}; Mg:Li 1,5:0,5, Sm₂Co_(17-x+y)Mg_{0x}Li_y; Mg:Li 0,5:1,5 występuję czysty kobalt. Dodatkowym

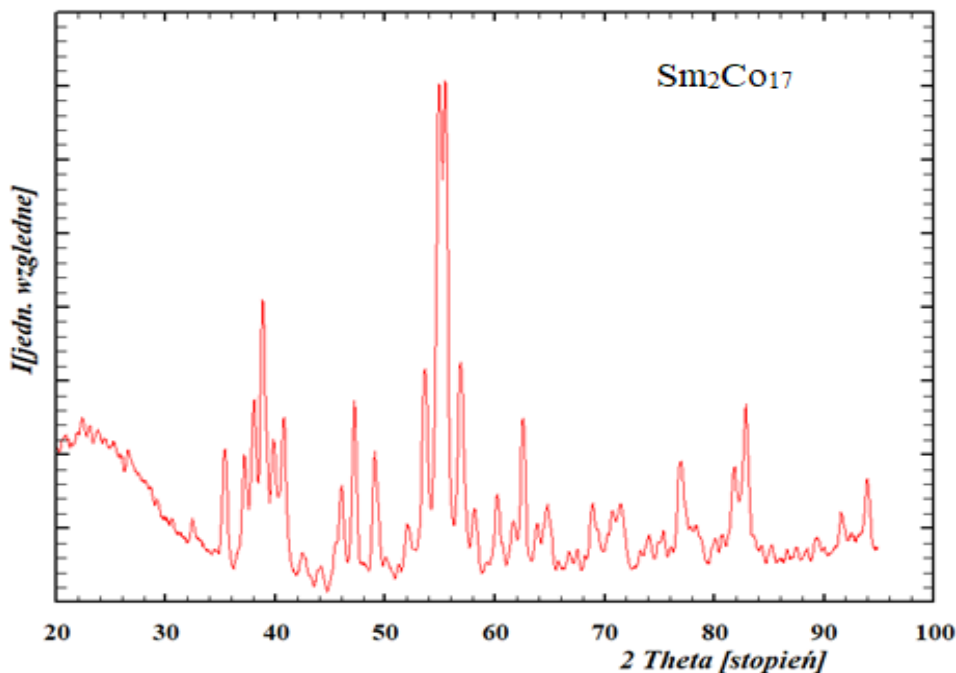
utrudnieniem uniemożliwiającym pełną identyfikację jest niemożliwa do określenia ilość litu. Przeprowadzone badania pokazują, że zmienia się stosunek ilości jednej fazy do drugiej ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ do SmCo_5). Stop $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ zawiera stosunkowo najwięcej fazy A_2B_{17} . Z każdą następną próbką wzrasta ilość fazy AB_5 .

W największym stopniu ulegają podstawieniu pierwiastki glinu (max. 5 % at.) oraz cyny (max. 6,1% at.), kolejny jest krzem (max 4,1% at.). Stosunkowo niewiele jest Mg. Maksymalna ilość magnezu jaką udało się uzyskać w syntezowanych próbkach to ok. 0,8% at., niezależnie od ilości magnezu zastosowanego w próbce. Duże ilości tego pierwiastka powodowały powstawanie fazy zawierającej jedynie czysty kobalt ($\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$ oraz $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_{1x}\text{Li}_{0y}$; Mg:Li 1,5:0,5).

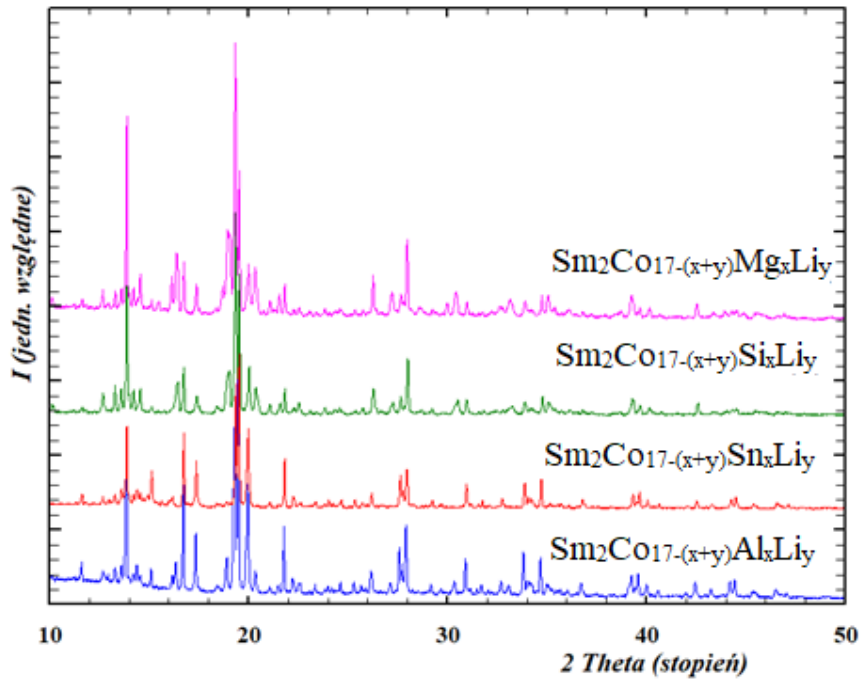
IV.1.2. Analiza strukturalna stopów Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)

Na rysunkach 22-25 przedstawiono wyniki badań rentgenowskich dla poszczególnych próbek.

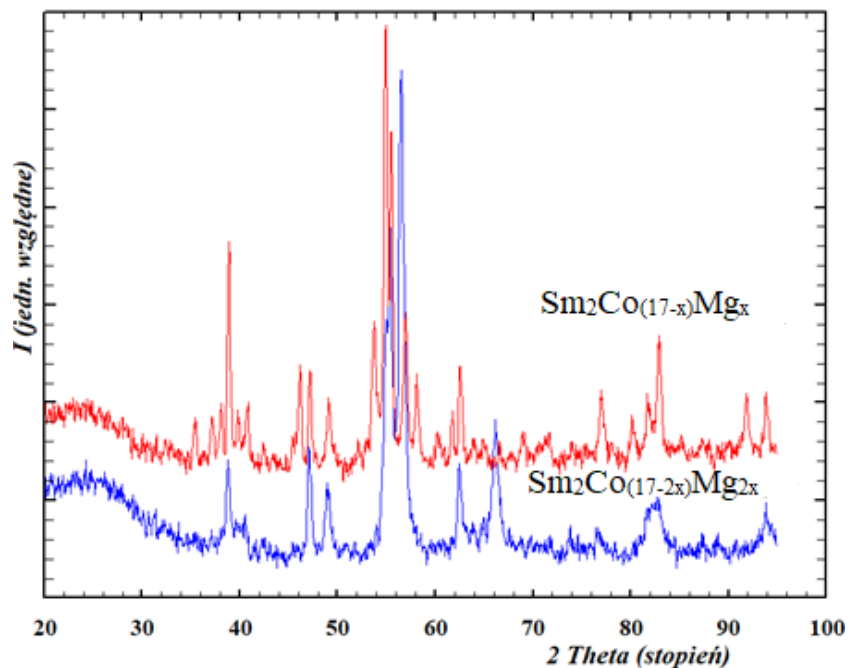
Ze względu na zastosowanie dwóch różnych lamp rentgenowskich do pomiaru i dwóch różnych aparatów, dyfraktogramy musiały zostać rozdzielone na osobne rysunki.



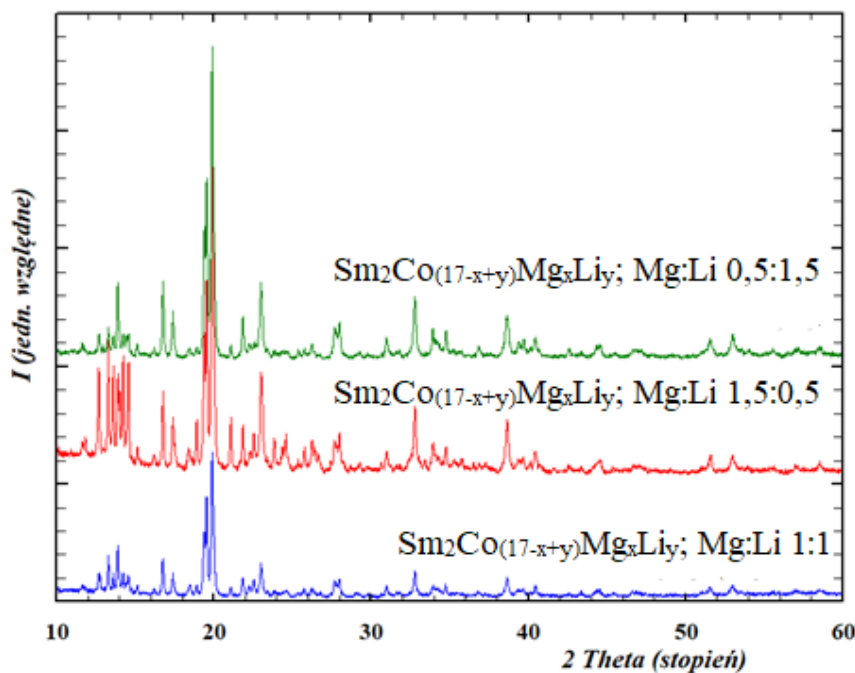
Rys. 22. Dyfraktogram eksperymentalny próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
(HZG-4 Fe $\text{K}\alpha = 1,936310$ nm)



Rys. 23. Dyfraktogramy eksperymentalne dla próbek $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$ (niebieski), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ (czerwony), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$ (zielony), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ (różowy), (STOE STADI P Mo $K\alpha = 0,71073\text{nm}$)

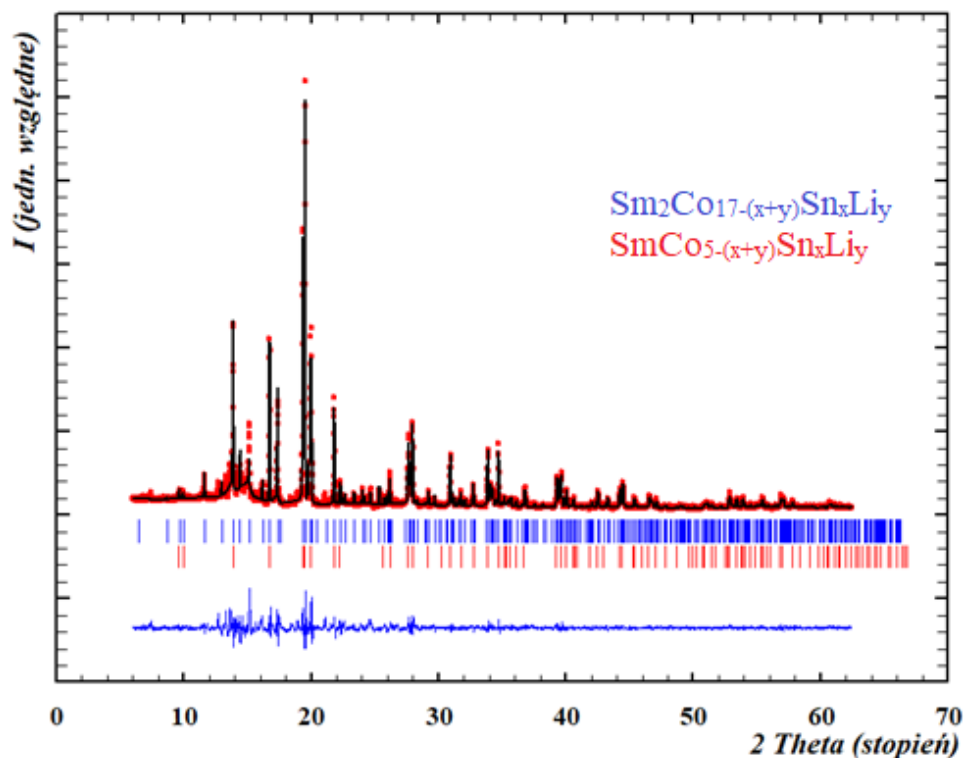


Rys. 24. Dyfraktogram eksperymentalny próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$ (niebieski) oraz $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$ (czerwony), (HZG-4 Fe $K\alpha = 1.936310\text{nm}$)



Rys. 25. Dyfraktogramy eksperymentalne dla próbek $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1 (niebieski), $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1,5:0,5 (czerwony), $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 0,5:1,5 (zielony), (STOE STADI P Mo $K\alpha = 0,71073\text{nm}$)

Dane rentgenowskie potwierdzają istnienie w każdej z próbek fazy $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ krystalizującej w grupie przestrzennej $R-3m$ (nr.166). Dodatkowo w próbkach $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ pojawia się faza SmCo_5 krystalizująca w grupie przestrzennej $P6/mmm$ (nr.191). Ponadto, tak jak pokazywały to badania EDS, występują dodatki czystego kobaltu (próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_{1x}\text{Li}_{0y}$; Mg:Li 1,5:0,5, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_{0x}\text{Li}_y$; Mg:Li 0,5:1,5 z wyłączeniem próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$). Dla każdej z próbek przeprowadzono analizę Rietvela. Wyznaczone stałe sieciowe zostały zestawione w Tabelach 15 i 16. Przykładowy wynik analizy dla próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ zawierającą fazę $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ (R-factor 9,376) oraz fazę $\text{SmCo}_{5-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ (R-factor 9,446) przedstawia Rys. 26.



Rys. 26. Wynik analizy Rietvelda (dyfraktogram eksperymentalny, dyfraktogram różnicowy) stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ oraz $\text{SmCo}_{5-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$

Tabela 15. Wyznaczone dane krystalograficzne otrzymanych stopów oraz ich skład

Rozpoznana faza Nr. stopu	A_2B_{17}			AB_5		
	a [Å]	c [Å]	Skład	a [Å]	c [Å]	Skład
1	8,4253	12,2510	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	4,9803	3,9989	SmCo_5
2	8,4081	12,2177	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$	4,9639	3,9961	$\text{SmCo}_{5-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$
3	8,4605	12,3016	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$	4,8968	4,1017	$\text{SmCo}_{5-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$
4	8,4421	12,2480	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$	4,9725	4,0103	$\text{SmCo}_{5-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$
5	8,4312	12,2519	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$	4,9709	4,0135	$\text{SmCo}_{5(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$

Na podstawie badań rentgenowskich i przeprowadzonej analizy Rietvelda można także stwierdzić, iż atomy kobaltu zostają podstawione magnezem oraz litem. Parametry strukturalne dla $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ zawiera Tabela 17.

Tabela 16. Wyznaczone dane krystalograficzne otrzymanych stopów oraz ich skład

Rozpoznana faza Nr. stopu	A_2B_{17}			Co(Mg - Li)
	a [Å]	c [Å]	Skład	a [Å]
6	8,4382	12,2737	$Sm_2Co_{17-x}Mg_x$	3,5602
7	8,0662	12,1891	$Sm_2Co_{17-x}Mg_x$	-
8	8,4304	12,2531	$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$	3,5566
9	8,4395	12,2626	$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$	3,5604
10	8,4150	12,2312	$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$	3,5518

Rzut komórki elementarnej na płaszczyźnie xz pokazano na Rys. 27. Struktura krystaliczna składa się z pięciu krystalograficznie różnych pozycji atomowych. Lit podstawia kobalt w pozycji $9d$, natomiast cyna podstawia kobalt w pozycji $6c$.

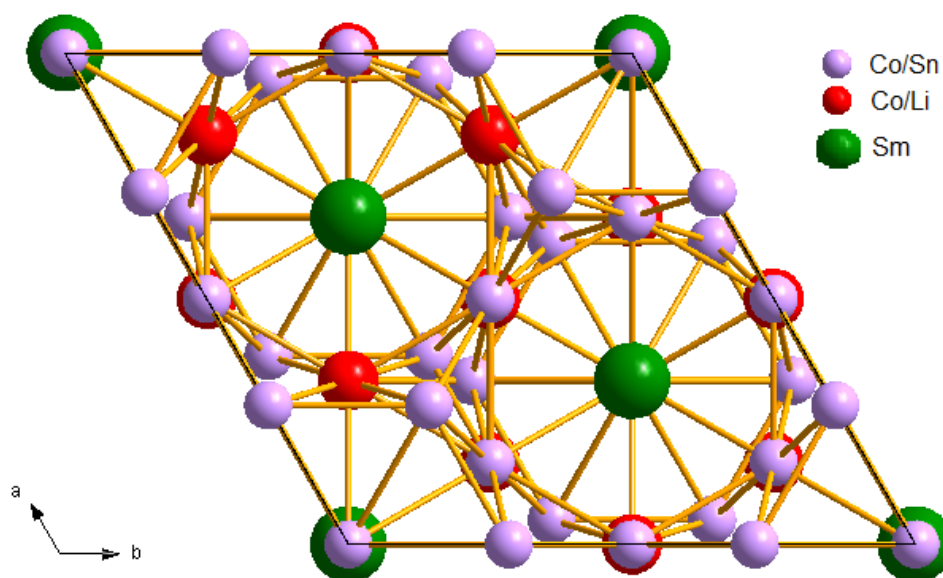
**Rys. 27.** Rzut struktury $Sm_2Co_{17-(x+y)}Sn_xLi_y$

Tabela 17. Współrzędne atomów (\AA^2) dla $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ ($R_B = 7,36\%$,
 $R_F = 6,62\%$, $R_p = 4,07\%$, $R_{wp} = 5,13\%$)

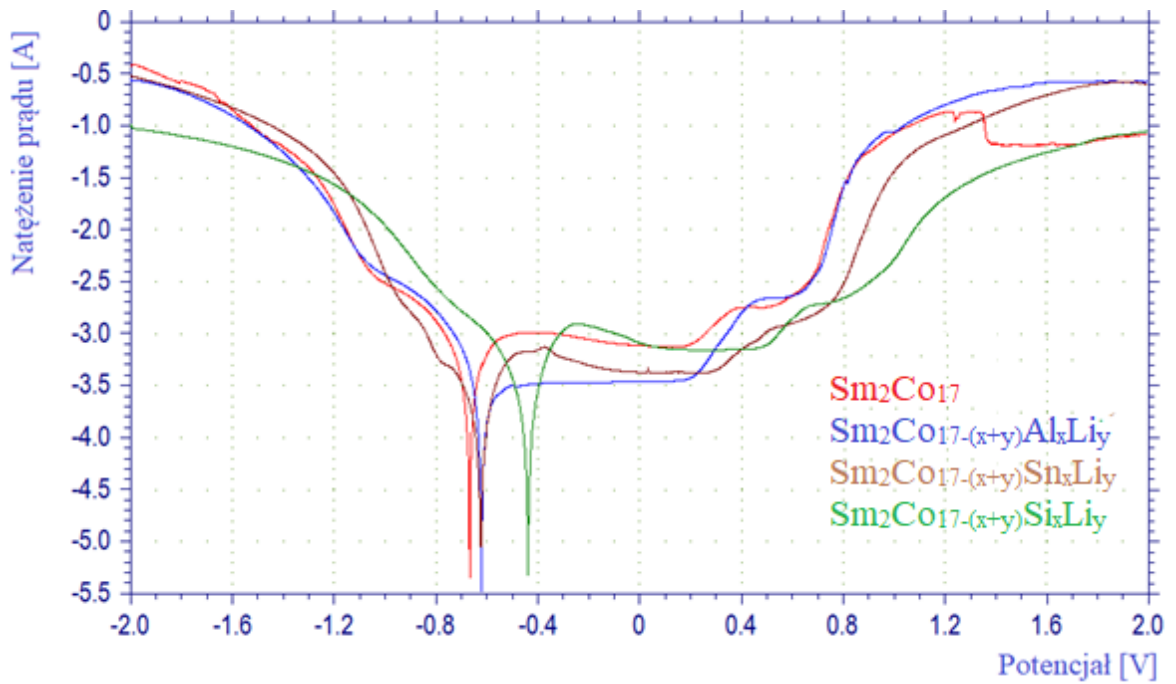
Atom	Wyck. Pozycja	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Obsadzenie
Sm	6c	0	0	1/3	0,0087 (4)	1,00
Co1	18h	1/2	1/2	0,14800	0,0065 (7)*	1,00
Co2	18f	0,28300	0	0	0,0077 (6)*	1,00
Co/Li	9d	1/2	0	1/2	0,0107 (8)*	0,92/0,08
Co/Sn	6c	0	0	0,09400	0,0104 (8)*	0,92/0,08

IV.1.3 Badania elektrochemiczne stopów

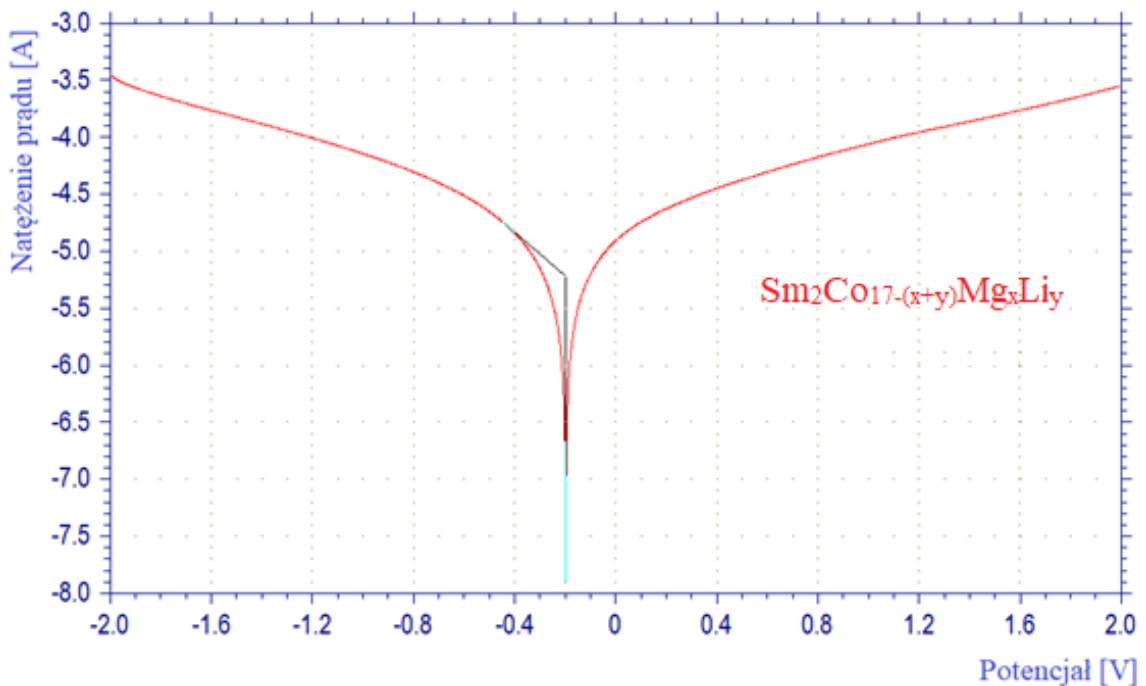
IV.1.3.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna

Każda z próbek została poddana badaniom w celu wyznaczenia potencjałów korozyjnych i ogólnej charakterystyki korozyjnej nowo otrzymanych stopów. Zostały one przeprowadzone w zakresie potencjałów od -2 do 2 V bądź -1,2 do 1,2 V i szybkością skanowania $0,01 \text{ Vs}^{-1}$. Na Rys. 28-30 przedstawiono wyniki pomiarów w skali półlogarytmicznej, zaś w Tabelach 18 i 19 zestawiono potencjały korozyjne.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można zauważyć, że podstawienie związków ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) pierwiastkami glinu i cyny nieznacznie wpływa na potencjał korozyjny powodując jego wzrost. Największy efekt wywołuje podstawienie pierwiastkiem magnezu ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ $E_{kor}=-0,197\text{V}$) oraz krzemu ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$ $E_{kor}=-0,439\text{V}$). Nie można zwracać uwagi jedynie na podstawiony pierwiastek, lecz także na obecne fazy i ich ilość. Jak to ustalono w poprzednim rozdziale, próbka $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ zawierała stosunkowo najwięcej fazy SmCo_5 . W próbkach serii drugiej (w których brak jest tej fazy) potencjał korozyjny jest zdecydowanie niższy w porównaniu do próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$. W przypadku $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1,5:0,5 ($E_{kor}=-0,702\text{V}$), wartość potencjału jest niższa, niż w próbce nie podstawionej żadnym z pierwiastków ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$).



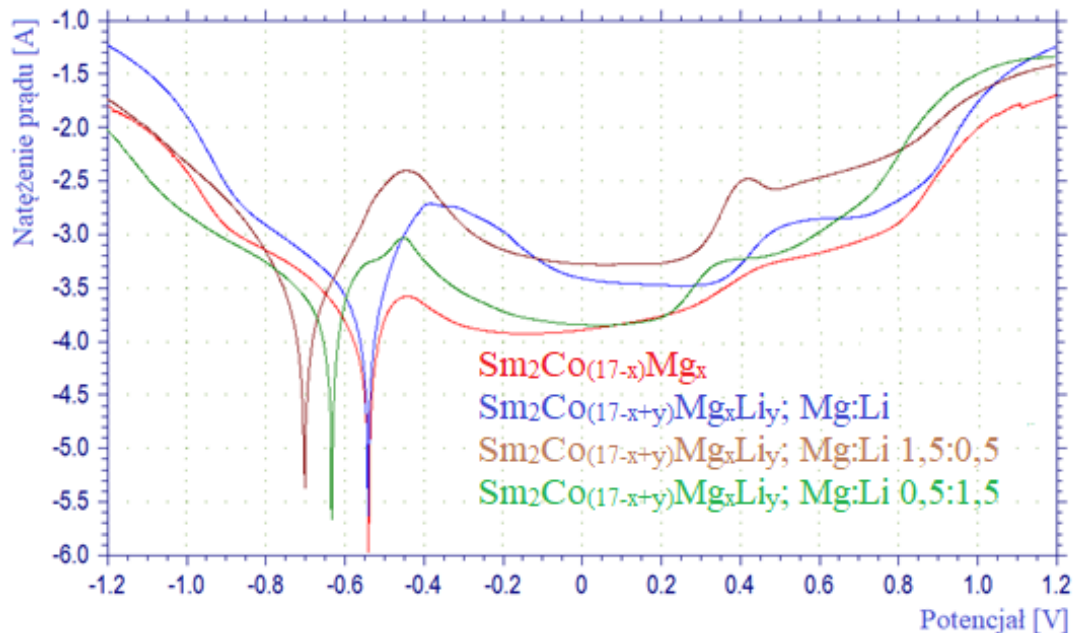
Rys. 28. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji zarejestrowane dla stopów: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (czerwony), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$ (niebieski), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ (brązowy), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$ (zielony) w 6 M roztworze KOH



Rys. 29. Potencjokinetyczna krzywa polaryzacji zarejestrowana dla stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ w 6 M roztworze KOH

Tabela 18. Zestawienie zmierzonych potencjałów korozyjnych

Skład	Potencjał korozyjny [V]
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	-0,668
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$	-0,621
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$	-0,624
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$	-0,439
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$	-0,197

**Rys. 30.** Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji zarejestrowane dla stopów:

$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$ (czerwony), $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1 (niebieski),

$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1,5:0,5 (brązowy),

$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 0,5:1,5 (zielony) w 6 M roztworze KOH

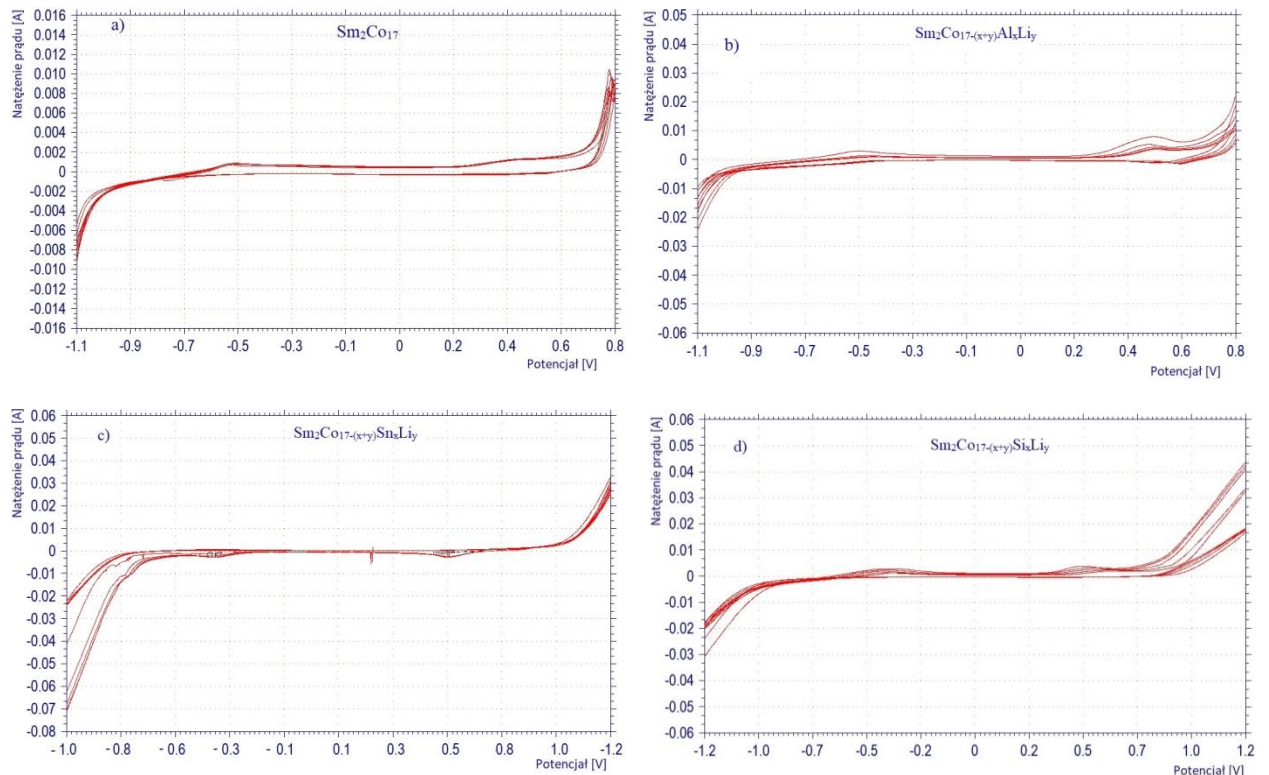
Tabela 19. Zestawienie zmierzonych potencjałów korozyjnych

Skład	Potencjał korozyjny[V]
$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$	-0,362
$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$	-0,540
$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1	-0,542
$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1,5:0,5	-0,702
$\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 0,5:1,5	-0,633

Można zauważyć, iż wprowadzenie magnezu powoduje obniżenie wartości natężenia prądu poniżej -1A do maksymalnie -3,5A (trzykrotne zmniejszenie).

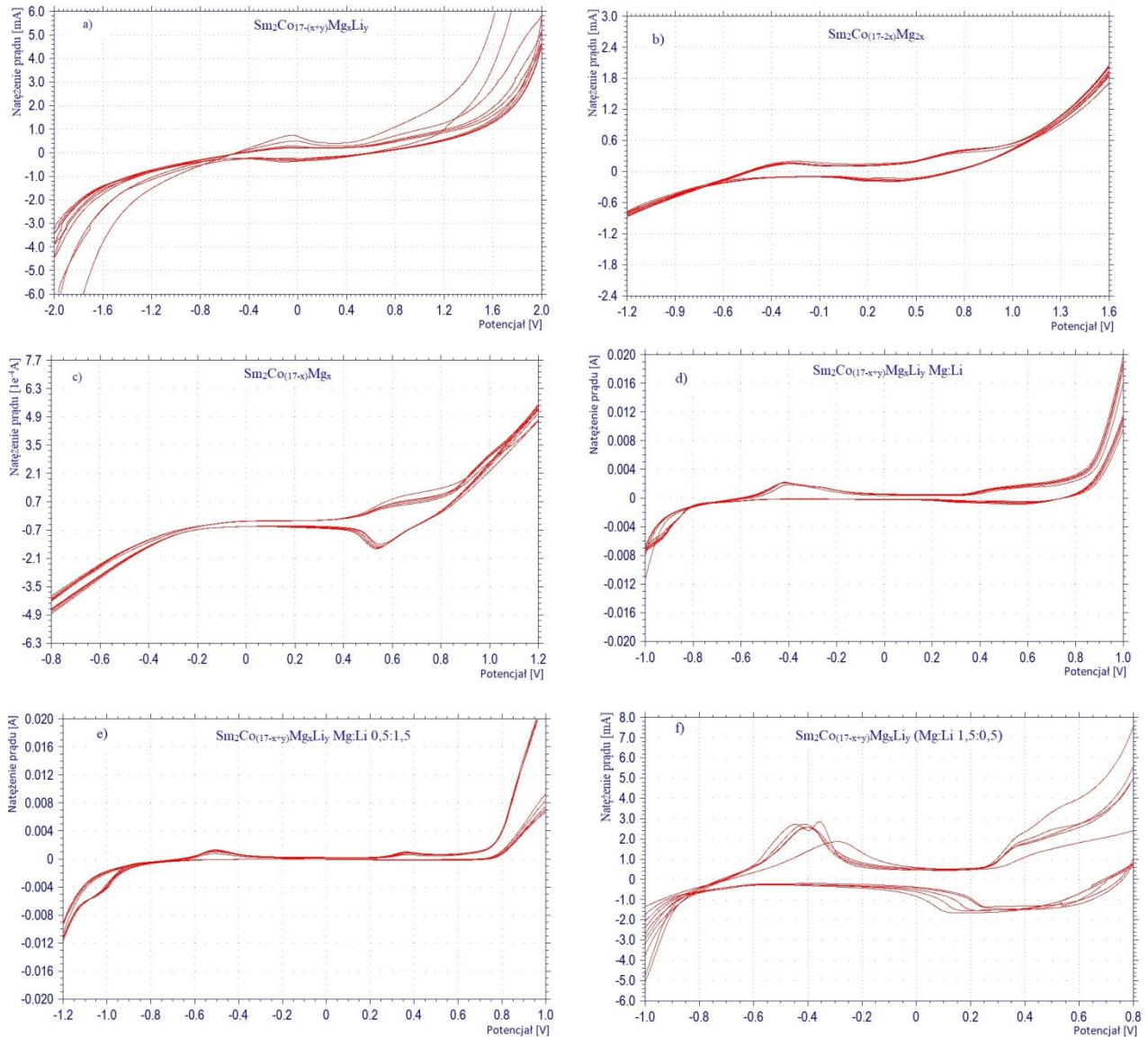
Próbki zawierające fazy A_2B_{17} oraz AB_5 , ulegają pasywacji się w wąskim zakresie potencjału. Stosunkowo największy krytyczny potencjał pasywacji posiada stop zawierający krzem (-0,3V). Odmiennie zachowują się związki zawierające magnez oraz magnez z litem, które ewidentnie ulegają pasywacji. Jednakże po osiągnięciu potencjału Fladego obszar pasywny ma wąski zakres.

Przeprowadzono także badania cyklicznej woltamperometrii, pomiary zostały przeprowadzone dla 10 cykli w celu analizy stabilności zachodzących procesów i ich powtarzalności. Podobnie jak w powyższych pomiarach zakres potencjałów był dostosowany do każdej próbki, tak aby zbyt duże ilości wodoru bądź tlenu nie wpływały na odczyty. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na Rys. 31-32.



Rys. 31. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (10 cykli) dla próbek a) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, b) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$, c) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$ i d) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$

Wszystkie stopy charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością działania. Zazwyczaj po pierwszym cyklu dochodzi do stabilizacji procesów elektrodowych i każdy następny cykl jest praktycznie identyczny z poprzednim. Niewielkie odstępstwa można zauważyć w przypadku próbek $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ i $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1,5:0,5, gdzie po ok. 3 cyklach doszło do unormowania się procesów zachodzących na elektrodzie badanej. Sugeruje to zatem, iż badane materiały wykazują potencjał jako materiały służące do magazynowania wodoru.

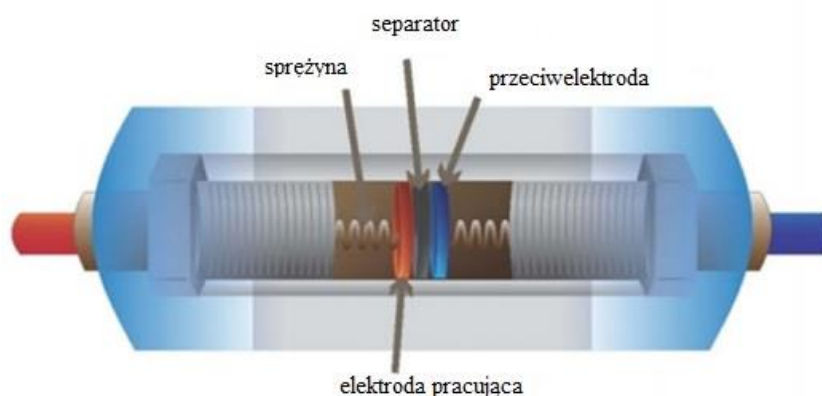


Rys. 32. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (10 cykli) dla próbek
 a) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$, b) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$, c) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$, d) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$
 (Mg:Li 1:1), e) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ (Mg:Li 0,5:1,5)
 i f) $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ (Mg:Li 1,5:0,5).

IV.1.3.2. Chronopotencjometria cykliczna

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono także badania techniką chronopotencjometrii cyklicznej dla każdej z otrzymanych próbek.

Zastosowano celkę pomiarową 2-elektrodową typu SWAGELOK, której budowę przedstawia Rys. 33.



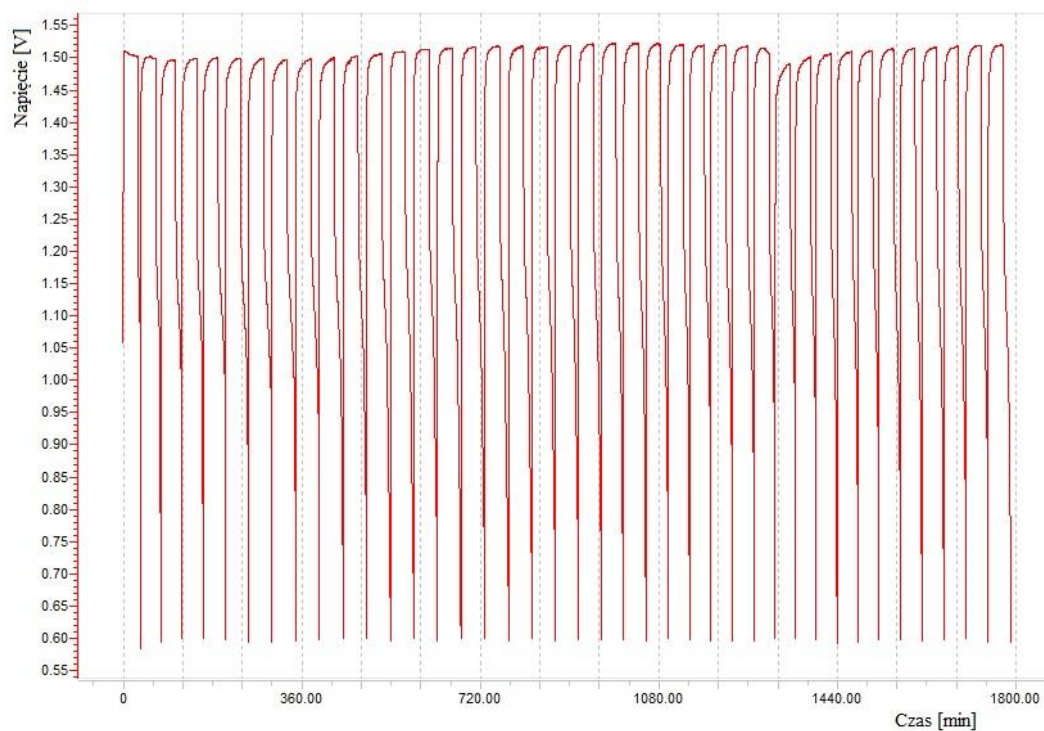
Rys. 33. Schemat celki pomiarowej 2-elektrodowej

Elektrodę pracującą stanowił badany materiał, w postaci sproszkowanej, przeciwelektrodę wodorotlenek niklu (II) wymieszany z grafitem przewodzącym (stosunek 1:5). Jako elektrolitu używano 6M wodorotlenku potasu. Każdy stop został poddany 40 cyklom ładowania (30 minut) oraz 40 cyklom rozładowania. Prąd ładowania wynosił 0,5mA, zaś prąd rozładowania 0,1mA. Wprowadzono następujące ograniczenia: maksymalna wartość napięcia mogła wynosić 1,8V, a minimalne napięcie, do którego następowało rozładowanie to 0,6V.

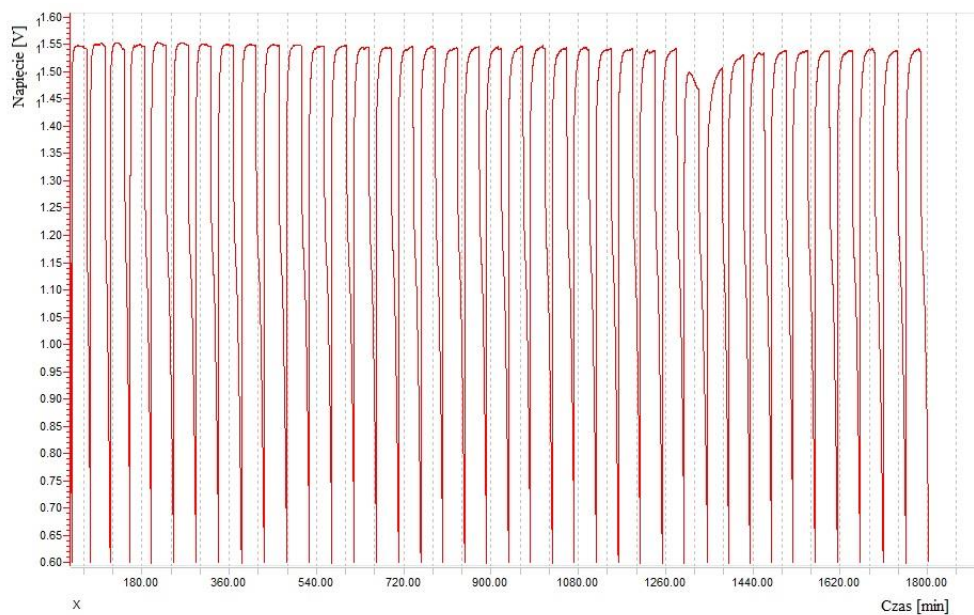
Pomiary zostały przeprowadzone za pomocą 8-kanalowego analizatora baterii BST-8 firmy MTI [99] (Rys. 34). Przykładowe wyniki przedstawiają Rys. 35 i 36, a pojedyncze cykle ładowania – rozładowania, Rys. 37 oraz 38.



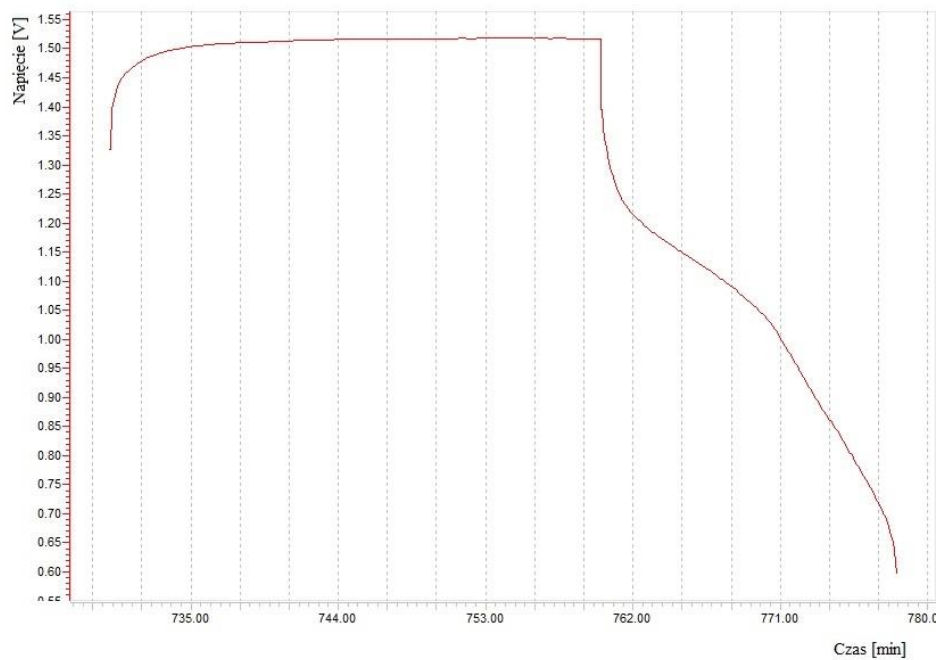
Rys. 34. 8-kanalowy analizator baterii BST-8 firmy MTI [99]



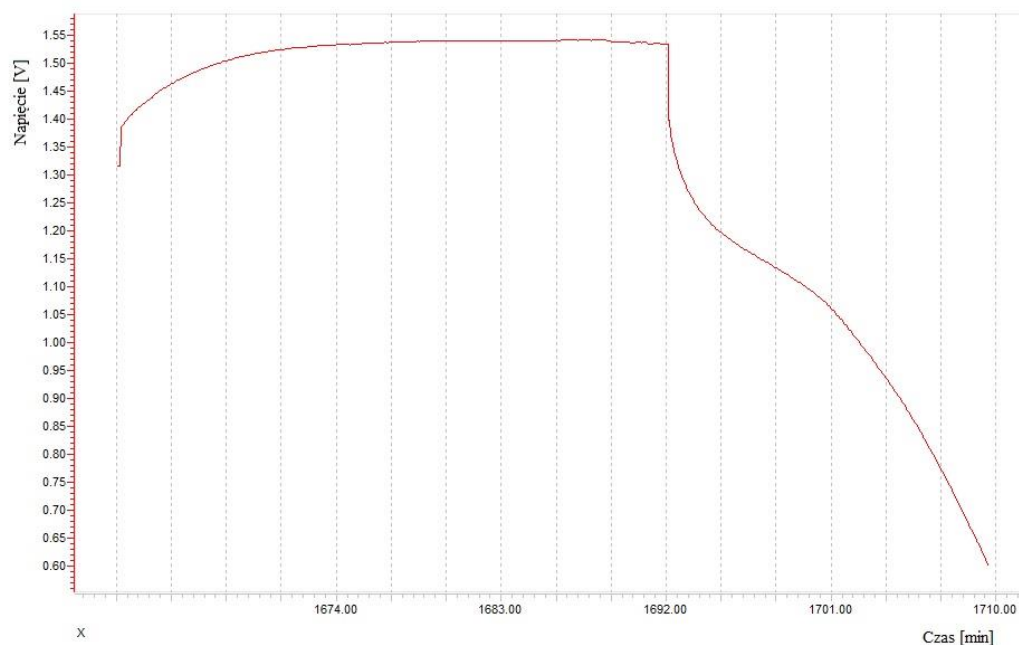
Rys. 35. Krzywe ładowania – rozładowania otrzymane techniką chronopotencjometrii cyklicznej dla próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$.



Rys. 36. Krzywe ładowania – rozładowania otrzymane techniką chronopotencjometrii dla próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1



Rys. 37. Pojedynczy cykl ładowania-rozładowania (cykl 9) dla próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$



Rys. 38. Pojedynczy cykl ładowania-rozładowanie próbki
 $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1 (cykl 38)

Wyliczono także doświadczalne pojemności rozładowania dla każdej z próbek (masa aktywna próbki 0,5g), które zostały przedstawione w Tab. 20. W celu ukazania wyników w sposób bardziej przejrzysty, nie umieszczono w pracy wszystkich wykresów ładowania – rozładowania.

Tabela 20. Pojemności ładowania – rozładowania oraz wydajność energetyczna stopów typu A_2B_{17}

Badany stop	Pojemność ładowania [mAh·g⁻¹]	Pojemność rozładowania [mAh·g⁻¹]	Wydajność energetyczna [%]
Sm_2Co_{17}	0,500	0,058	11,60
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y$	0,500	0,181	36,20
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Sn_xLi_y$	0,500	0,091	18,20
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Si_xLi_y$	0,500	0,061	12,20
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$	0,500	0,141	28,20
$Sm_2Co_{(17-2x)}Mg_{2x}$	0,500	0,057	11,40
$Sm_2Co_{(17-x)}Mg_x$	0,500	0,061	12,20
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$ Mg:Li 1:1	0,500	0,162	32,40
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_{1x}Li_y$ Mg:Li 1,5:0,5	0,500	0,023	4,60
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_{0x}Li_y$ Mg:Li 0,5:1,5	0,500	0,033	6,60

Każda z próbek charakteryzowała się bardzo dobrą stabilnością pracy. Po pierwszych czterech cyklach ładowania – rozładowania osiągały maksymalne wartości pojemności i utrzymywały je do końca pomiarów. Najkorzystniejszy efekt wywołało podstawienie związków Sm-Co pierwiastkami glinu oraz litu - wydajność

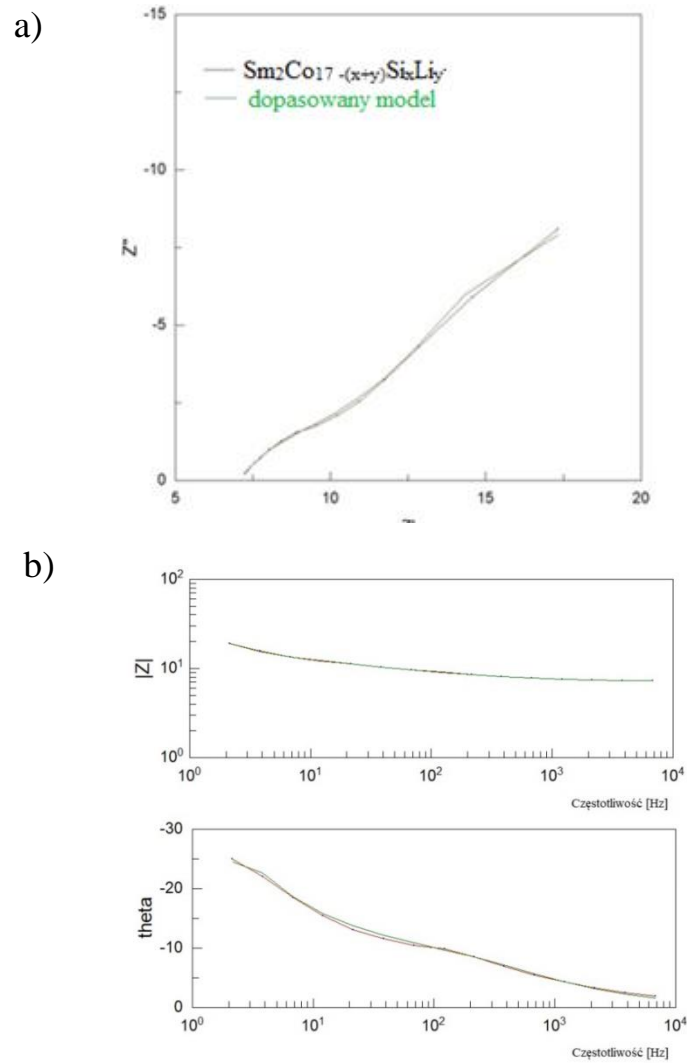
36% i magnezu z litem - 32%. Jednak nie wszystkie próbki zawierające Mg i Li wykazywały dużą pochłaniałość wodoru. W przypadku próbki $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ mogła mieć na to wpływ obecność fazy SmCo_5 . Z kolei w próbkach: ($\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-2x)}\text{Mg}_{2x}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_{1x}\text{Li}_{0y}$; Mg:Li 1,5:0,5, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_{0x}\text{Li}_y$; Mg:Li 0,5:1,5) istotne jest występowanie czystego kobaltu, gdyż jedynie w próbce $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1 brakowało go (w badaniach dyfraktometrii rentgenowskiej). Podejrzewać można zatem, że wykryty w badaniach EDS czysty kobalt musi występować jedynie w powierzchniowej warstwie badanej próbki i nie bierze udziału w procesach zachodzących podczas ładowania - rozładowania elektrochemicznego. Warto jednak zauważyć, że podstawienie kobaltu pierwiastkami Al, Si, Sn, oraz Mg wpływa na poprawę właściwości sorpcyjnych. W przypadku glinu jest to trzykrotny wzrost maksymalnej pojemności rozładowania, a dla magnezu ponad dwukrotny.

IV.1.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

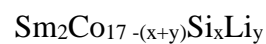
Badania techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej zostały przeprowadzone w zakresie częstotliwości od 0,01Hz do 10000Hz oraz amplitudzie 0,005V. Standardowy potencjał był dopasowywany indywidualnie do każdej próbki i mieścił się w zakresie od 0,7 V do 0,9V, zakresy częstotliwości 0,1-1Hz; 0,01-0,1Hz; i 0,001-0,01Hz. Podobnie jak wcześniej, ilość zamieszczonych w pracy wykresów ograniczono do dwóch przykładowych dla każdej serii próbek.

W celu dopasowania obwodu zastępczego do otrzymanych wyników zastosowano program Z-View [100]. Użyto modelu obwodu zastępczego Randlesa (Rys. 45.) [101], który jest powszechnie stosowany do analizy baterii typu NiMH. Zawiera on element, który reprezentuje rezystancję aktywnego elektrolitu (R_s) połączonego szeregowo z elementami równoległymi reprezentującymi pojemność warstwy podwójnej na elektrodzie oraz rezystorem reakcji Faradaya. Element stałofazowy (*CPE*) jest powszechnie stosowany zamiast czystego kondensatora w celu skorygowania niejednorodności rozkładu ładunku w elektrodzie. Element *RI* ukazuje oporność typu „charge transfer” tzn. opór występujący podczas przeniesienia ładunku z jednej fazy do drugiej. W modelu tym istnieje także element Warburga (*W*), który modeluje proces dyfuzji. Zestawienie wyników dopasowanego obwodu zastępczego dla

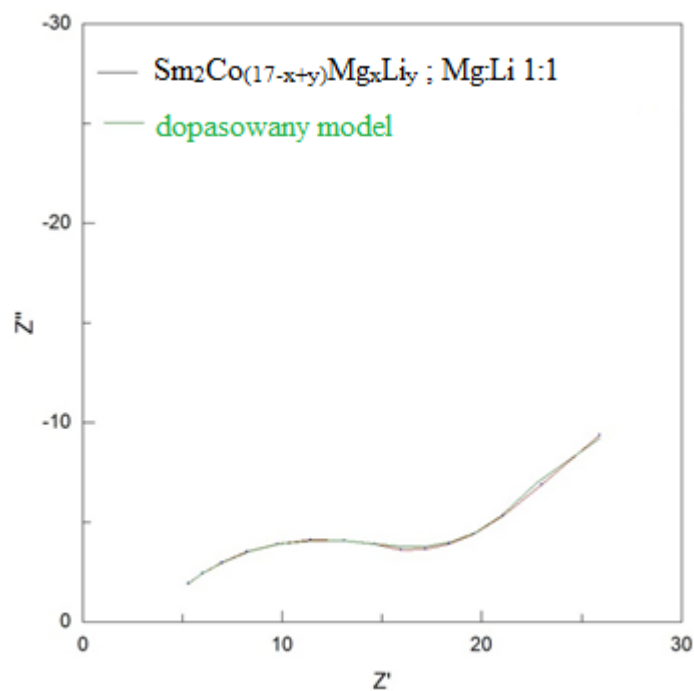
poszczególnych jego elementów przedstawiono w Tabeli 21. Przykładowe wykresy Nyquista oraz Bodego, wraz z dopasowanymi krzywymi dla dwóch stopów $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Si}_x\text{Li}_y$ i $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1, przedstawiono na Rys. 39 oraz 40. Model obwodu zastępczego Randlesa zastosowanego do badań przedstawiono na Rys. 41.



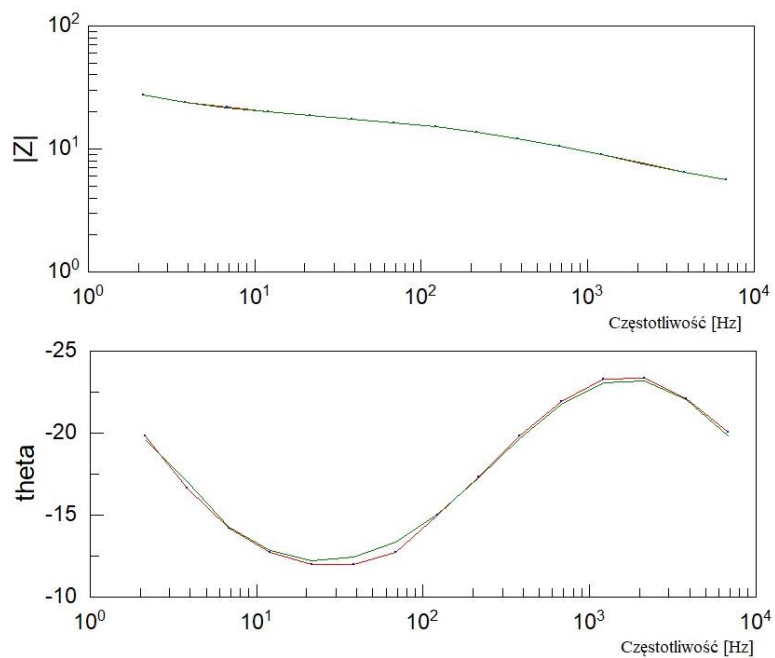
Rys. 39. Wykresy Nyquista (a) oraz Bodego (b) dla próbki



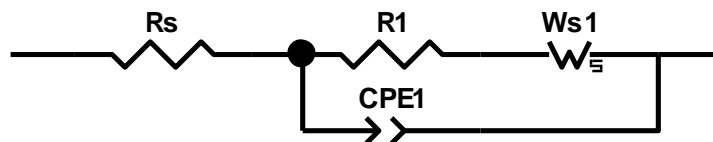
a)



b)



Rys. 40. Wykresy Nyquista (a) oraz Bodego (b) dla stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1



Rys. 41. Zastosowany model obwodu zastępczego Randlesa

Tabela 21. Wyznaczone wartości poszczególnych elementów obwodu zastępczego Randlesa

Badany stop	R_s [Ω]	R_{ct} [Ω]	W_sIR [Ω]	W_sIT [s]	W_sIP	$CPE1-T$ [s $\cdot\Omega$]	$CPE1-P$
Sm_2Co_{17}	5,80	6,81	12,51	0,0401	0,3906	0,001822	0,42848
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y$	2,32	1,86	15,44	0,2033	0,4122	0,00056	0,62333
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Sn_xLi_y$	3,83	3,52	13,53	0,1783	0,4322	0,00124	0,74215
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Si_xLi_y$	7,12	3,91	19,82	0,2277	0,5140	0,00280	0,68175
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$	3,43	3,67	21,28	0,3770	0,4265	0,00068	0,66344
$Sm_2Co_{(17-2x)}Mg_{2x}$	9,61	4,18	27,61	$9,4591e^{-10}$	$1,842e^{-8}$	0,00214	0,60877
$Sm_2Co_{(17-x)}Mg_x$	3,47	14,77	23,43	0,3034	0,5055	0,00052	0,60879
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$; Mg:Li 1:1	2,66	1,99	9,96	0,1370	0,4292	0,00114	0,75844
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_{1x}Li_y$; Mg:Li 1,5:0,5	7,11	1,02	11,35	0,4115	0,4172	0,00086	0,88484
$Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_{0x}Li_y$; Mg:Li 0,5:1,5	5,29	5,06	9,09	0,0528	0,2401	0,00084*	0,97304

* jednostka $CPE-T$ zależna jest od wartości jaką przyjmuje $CPE1-P$, jeżeli $P=1$ wtedy $CPE-T$ traktujemy jako kondensator [F], w innym wypadku przyjmuje jednostkę [s $\cdot\Omega$]

Wartość R_s ukazuje opór elektrolitu, materiałów elektrodowych oraz opór między elektrodami. Można zauważyć, że jest on największy (9,609 Ω) dla próbki zawierającej dużą ilość magnezu $Sm_2Co_{(17-2x)}Mg_{2x}$. Najmniejszy opór R_s wykazuje stop $Sm_2Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y$. Tylko trzy z badanych stopów mają większą wartość rezystancji (większą niż 5,797 Ω) niż stop Sm_2Co_{17} .

Element R_{ct} obrazuje wartość rezystancji przeniesienia ładunku z materiałów elektrodowych, które to są mniejsze (dla większości próbek) niż dla niepodstawionego

stopu. Próbką $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$ osiąga najwyższą wartość oporu wynoszącą $14,77\Omega$, najmniejszą zaś próbka $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$ - $1,86\Omega$.

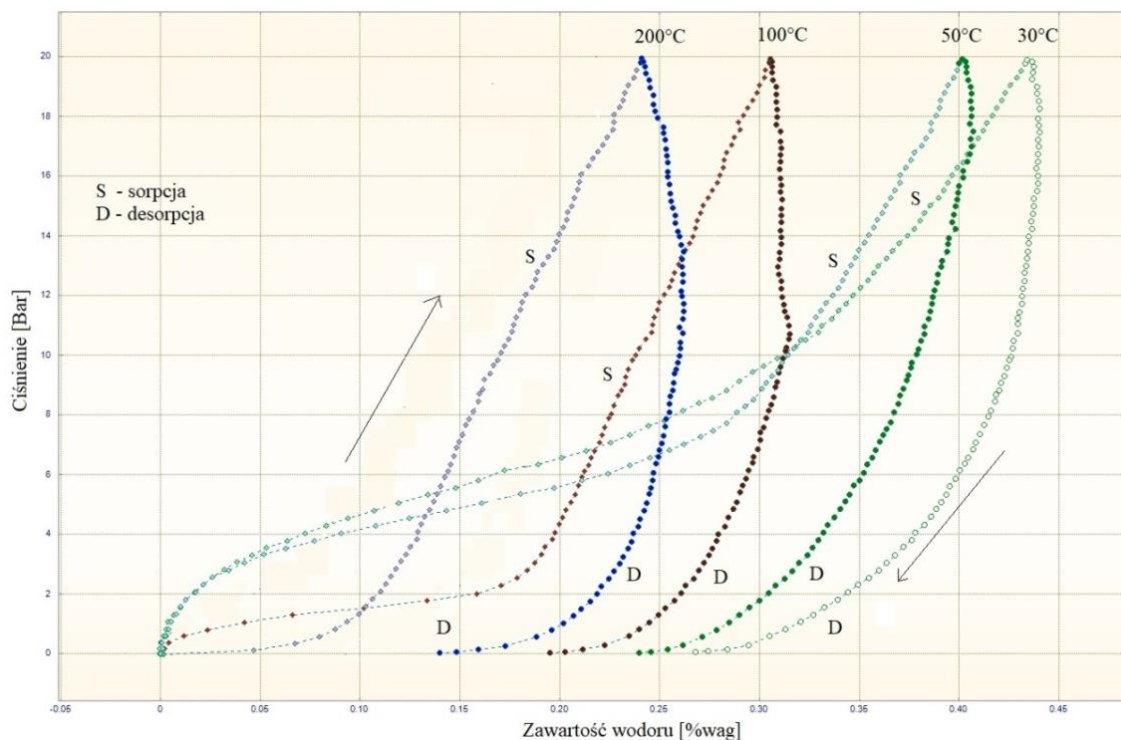
W modelu Randlesa występuje jeszcze element Warburga obrazujący dyfuzję jonów w elektrolicie oraz element stałofazowy *CPE* odpowiadający pojemności warstwy podwójnej. Składa się z on dwóch wartości *CPEI-t* oraz *CPEI-P*. Jeżeli *CPEI-P* przyjmuje wartość 1 można cały element *CPE* traktować jako kondensator. Wartość pojemności warstwy podwójnej są najmniejsze dla próbek: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x)}\text{Mg}_x$ i wynoszą odpowiednio $0,00056 \text{ s}\cdot\Omega$, $0,00068 \text{ s}\cdot\Omega$ oraz $0,00052 \text{ s}\cdot\Omega$.

Wyniki te jednoznacznie pokazują, że podstawienie fazy $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ zaproponowanymi pierwiastkami wpływa korzystnie na właściwości elektrochemiczne, powodując zmniejszenie rezystancji i polepszenie przepływu ładunku między elektrodami.

IV.1.4. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej stopów Sm-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)

W ramach niniejszej pracy wykonano pomiary sorpcji/desorpcji wodoru w fazie gazowej dla stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$. Badania przeprowadzono w zakresie ciśnień 0-20Bar, krok pomiaru 500mBar, izotermy absorpcji wyznaczono dla pięciu temperatur: 30°C , 50°C , 100°C oraz 200°C . Minimalny czas sorpcji/desorpcji wodoru przy każdej wartości ciśnienia wynosił 30 minut, zaś maksymalny 2 godziny. Po każdym wykonanym pomiarze przeprowadzano wygrzewanie stopu w próżni w temperaturze 400°C . Na Rys. 42. przedstawiono izotermy sorpcji/ desorpcji wodoru dla stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$.

W Tabeli 22. zestawiono maksymalne ilości pochłoniętego wodoru, niezdesorbowanego wodoru oraz wydajność procesu desorpcji.



Rys. 42. Izotermi sorpcji/desorpcji wodoru otrzymane dla stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$ przy temperaturze: 30°C, 50°C, 100°C oraz 200°C

Tabela 22. Maksymalna ilość pochłoniętego wodoru, niezdesorbowanego wodoru oraz wydajność procesu desorpcji w zależności od temperatury pomiaru dla stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$

Temperatura [°C]	Maksymalna ilość wodoru [% wag.]	Ilość wodoru niezdesorbowanego [% wag.]	Wydajność procesu desorpcji [%]
30	0,43	0,27	37,2
50	0,41	0,24	41,5
100	0,32	0,19	40,6
200	0,26	0,13	50,0

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury dochodzi do zmniejszenia ilości pochłanianego wodoru przez stop, jednak wzrasta wydajność procesu desorpcji. Maksymalna ilość pochłoniętego

wodoru przez badany stop wynosi 0,43% wag. w temperaturze 30°C. Można jednak zauważyć, iż pomimo zmniejszania ciśnienia (desorpcja) stop nadal pochłania wodór, co związane jest z bardzo powolną kinetyką procesu. Zauważalny spadek ilości wodoru (aktywna desorpcja) następuje poniżej 10Bar, niezależnie od temperatury pomiaru. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów nie jest możliwe wyznaczenie ciśnień równowagowych desorpcji.

IV.2. Charakterystyka stopów układu Gd-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)

IV.2.1. Badania właściwości stopów zawierających GdCo₅

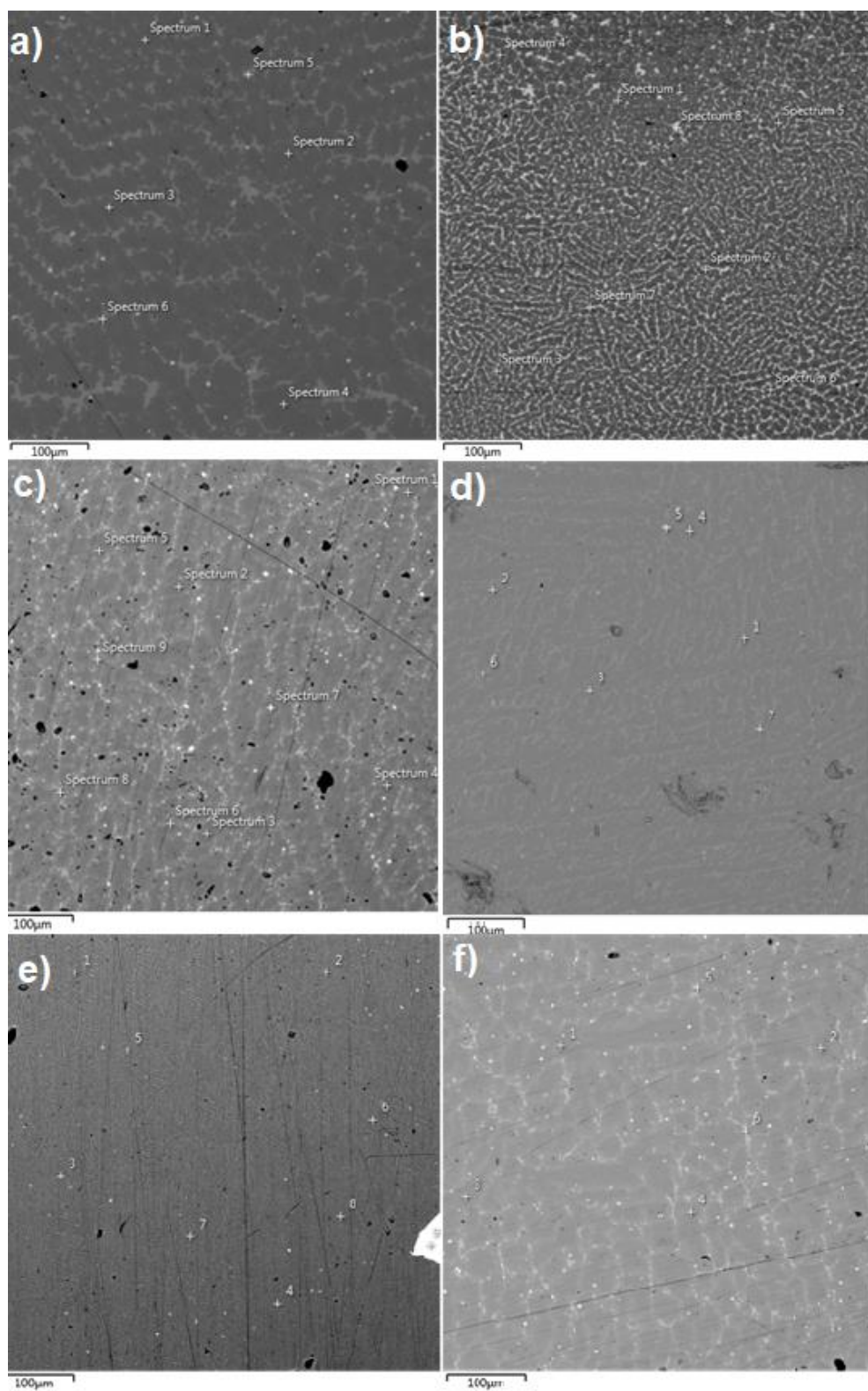
IV.2.1.1. Analiza fazowa stopów zawierających GdCo₅

W ramach pracy dokonano syntezy 12 próbek z układu Gd-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn). Pierwsza seria próbek składała się z sześciu stopów na bazie fazy GdCo₅. Cztery stopy, w których kobalt został częściowo podstawiony litem oraz jednym z następujących pierwiastków: Mg, Al, Si, Sn. Jeden stanowił próbkę odniesienia - zawierał fazę GdCo₅. Zestawienie składu próbek przedstawia Tabela 23.

Tabela 23. Skład stopów serii pierwszej

Numer stopu	Skład
1	GdCo _{4,6} Al _{0,2} Li _{0,2}
2	GdCo _{4,6} Sn _{0,2} Li _{0,2}
3	GdCo _{4,6} Si _{0,2} Li _{0,2}
4	GdCo _{4,6} Mg _{0,2} Li _{0,2}
5	GdCo _{4,6} Mg _{0,4}
6	GdCo ₅

Podobnie jak wcześniej, każda z próbek została poddana analizie ilościowej za pomocą mikroskopu elektronowego z przystawką EDS. Obrazy mikroskopowe dla każdej z próbek zostały przedstawione na Rys. 43. Zawartości procentowe pierwiastków w poszczególnych próbkach przedstawiono w Tabeli 24.



Rys. 43. Obrazy mikroskopowe stopów: a) $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ b) $\text{GdCo}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$
 c) $\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ d) $\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ e) $\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,4}$ f) GdCo_5

Tabela 24. Wyniki analizy EDS (Zawartość procentowa pierwiastków w procentach atomowych. Punkt pomiarowy - Spectrum)

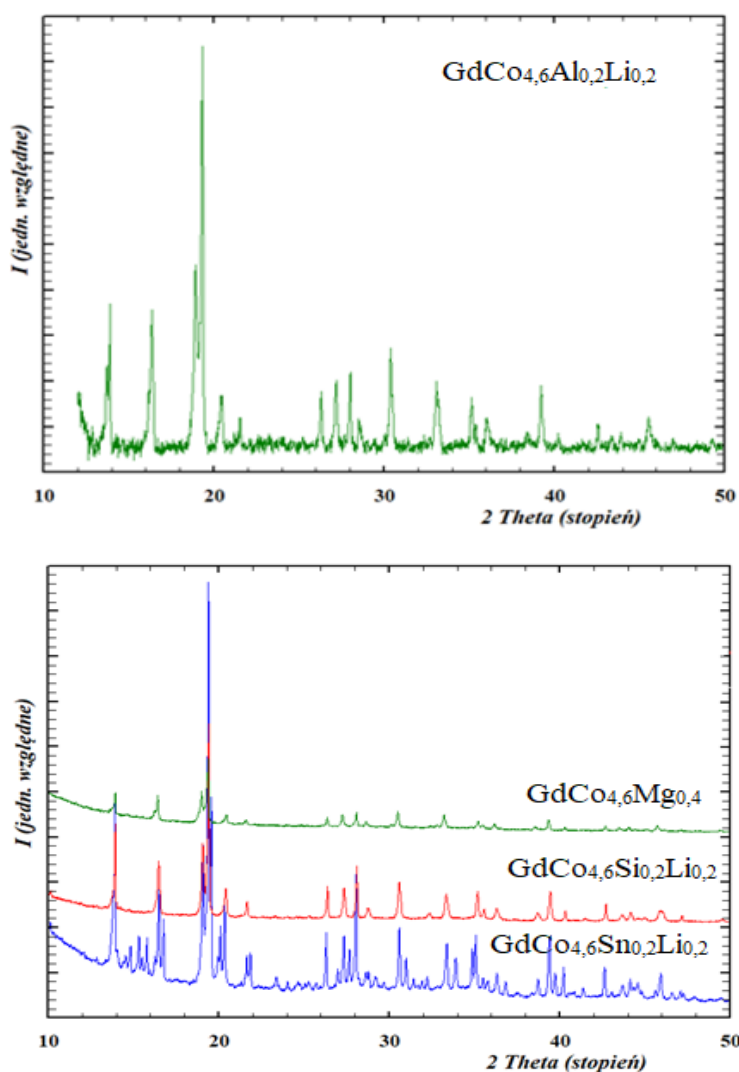
Pierwiastek	Spectrum 1 [% at.]	Spectrum 2 [% at.]	Spectrum 3 [% at.]	Spectrum 4 [% at.]	Spectrum 5 [% at.]	Spectrum 6 [% at.]	Spectrum 7 [% at.]
GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}							
Gd	16,8	15,4	15,5	15,9			
Co	79,0	80,2	80,2	80,1			
Al	4,2	4,4	4,3	4,0			
Li	-	-	-	-			
GdCo_{4,6}Sn_{0,2}Li_{0,2}							
Gd	14,8	15,0	15,2	12,7	12,8	12,9	32,2
Co	84,4-	84,2	84,1	86,9	86,8	86,7	45,5
Sn	0,8	0,8	0,7	0,4	0,4	0,4	22,3
Li	-	-	-	-	-	-	-
GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}							
Gd	14,6-15,8					27,1-28,3	
Co	81,4-82,0					70,8-71,4	
Si	2,6-3,5					0,9-1,5	
Li	-					-	
GdCo_{4,6}Mg_{0,2}Li_{0,2}							
Gd	16,2-16,6				21,7-22		
Co	83,4-83,8				77,7-78,3		
Mg	0,1-0,3				0,1-0,3		
Li	-				-		
GdCo_{4,6}Mg_{0,4}							
Gd	16,3-18,3						
Co	80,7-83,6						
Mg	0-0,9						
GdCo₅							
Gd	14,4-14,6				28,2	21,5	
Co	85,4-85,6				71,8	78,5	

Na podstawie powyższych wyników można jednoznacznie stwierdzić, że każda próbka zawiera fazę GdCo₅. Jednak da się zauważyć współistnienie innych faz, które są jedynie minimalnym dodatkiem. Szczególnie ciekawa jest próbka GdCo_{4,6}Sn_{0,2}Li_{0,2},

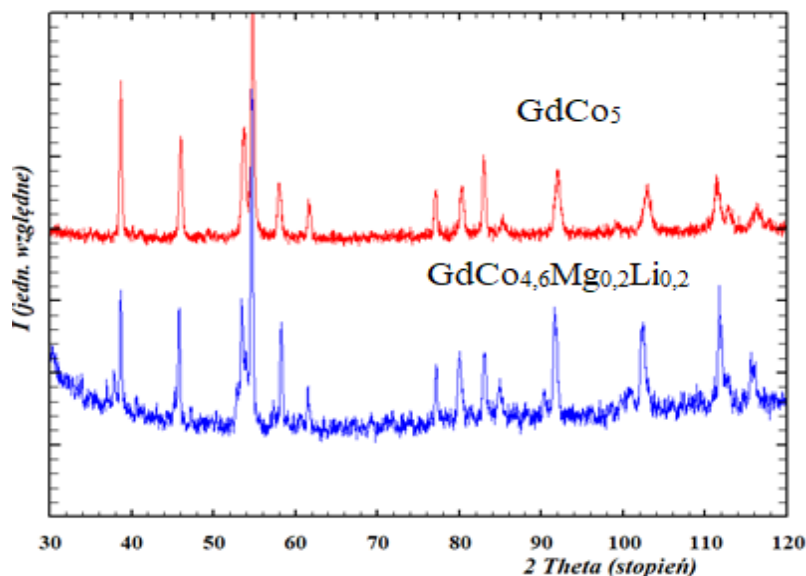
w której to cyna uległa niewielkiemu podstawieniu w związku głównym ok. $0,4 \div 0,8\%$ at., a pozostała jej ilość uległa zgromadzeniu w dodatkowym związku ok. $22 \div 25\%$ at.. Dodatkową fazę stanowi faza SmCo_3 , podobnie jak w poprzednich próbkach w najmniejszym stopniu ulega podstawieniu Mg max. $0,9\%$ at..

IV.2.1.2. Analiza strukturalna stopów zawierających GdCos

Analogicznie jak w przypadku stopów Sm-Co przeprowadzono badania rentgenowskie stopów w temperaturze pokojowej, dyfraktogramy eksperymentalne przedstawiono na Rys. 44. i 45.

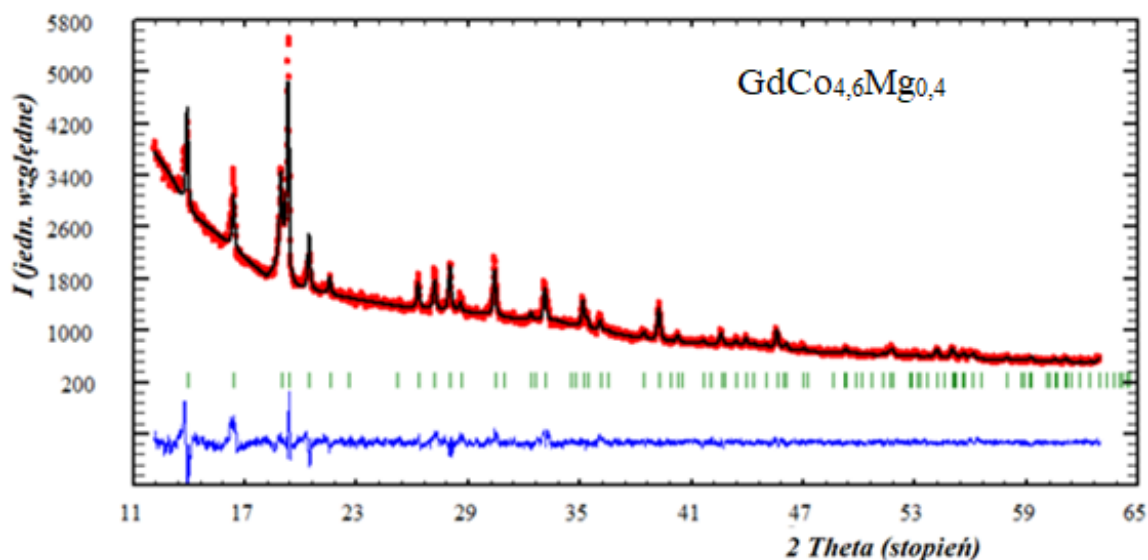


Rys. 44. Dyfraktogramy eksperymentalne dla próbek: $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, $\text{GdCo}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ (granatowy), $\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ (czerwony) oraz $\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,4}$ (zielony) (STOE STADI P Mo $K\alpha = 0,71073$ nm)



Rys. 45. Dyfraktogramy eksperymentalne dla próbek $GdCo_{4.6}Mg_{0.2}Li_{0.2}$ (granatowy) oraz $GdCo_5$ (czerwony) (HZG-4 Fe $K\alpha = 1,936310$ nm)

Dla każdego ze stopów przeprowadzono analizę Rietvelda w pakiecie programów FullProff w celu ustalenia stałych sieciowych otrzymanych związków. Na Rys. 46 przedstawiono dyfraktogram eksperymentalny oraz dyfraktogram różnicowy dla stopu $GdCo_{4.6}Mg_{0.4}$. Otrzymane wartości stałych sieciowych zawiera Tabela 25.



Rys. 46. Wynik analizy Rietvelda (dyfraktogram eksperymentalny oraz dyfraktogram różnicowy) dla stopu $GdCo_{4.6}Mg_{0.4}$

Tabela 25. Wartości stałych sieciowych dla stopów Gd-Co otrzymanych w wyniku przeprowadzenia analizy Rietvela

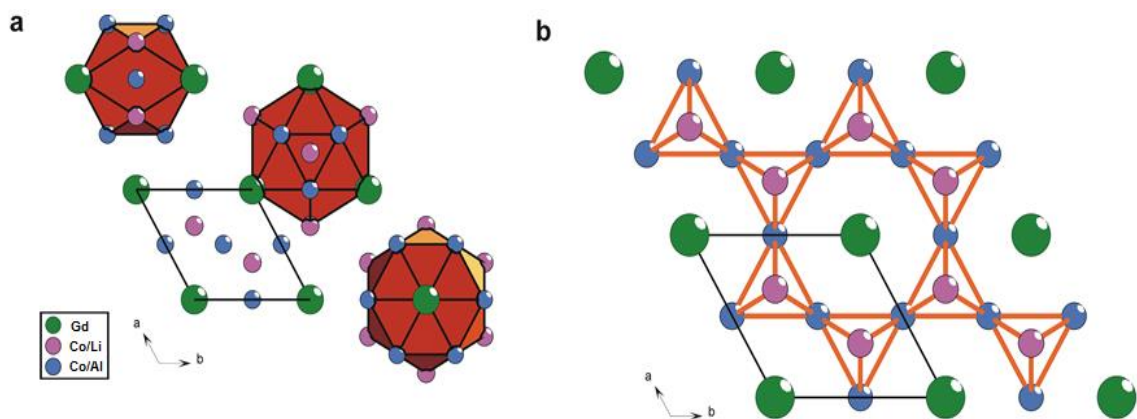
Rozpoznana faza Nr. stopu	AB ₅		
	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	Skład
1	4,9864	4,0029	GdCo _{4,6} Al _{0,2} Li _{0,2}
2	4,9548	4,0253	GdCo _{4,6} Sn _{0,2} Li _{0,2}
3	4,8985	3,9649	GdCo _{4,6} Si _{0,2} Li _{0,2}
4	4,9494	3,9589	GdCo _{4,6} Mg _{0,2} Li _{0,2}
5	4,9752	4,0026	GdCo _{4,6} Mg _{0,4}
6	4,9732	4,0097	GdCo ₅

Każdy ze stopów zawiera fazę GdCo₅, która krystalizuje w grupie przestrzennej *P/6mmm* (nr.191). Pierwiastki wprowadzane: Li, Al, Sn, Si, Mg ulegają podstawieniu w obydwie pozycje Co (*3g*, *2c*). Przeprowadzona analiza utwierdza w przekonaniu, że dodatkowe fazy, które zostały wykryte w analizie EDS, stanowią minimalną część próbki i nie mają istotnego wpływu na dalsze pomiary. Parametry strukturalne dla GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2} podano w Tabeli 26.

Tabela 26. Współrzędne atomów (Å²) dla GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2} ($R_B = 9,69\%$, $R_F = 7,68\%$, $R_p = 3,02\%$ $R_{wp} = 4,15\%$)

Atom	Wyck. Pozycja	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}	Obsadzenie pozycji
Gd	<i>1a</i>	0	0	0	0,0074 (6)	1,00
Co1	<i>2c</i>	1/3	2/3	0	0,0053 (8)*	0,92
Li1	<i>2c</i>	1/3	2/3	0	0,0053 (8)*	0,08
Co2	<i>3g</i>	½	0	½	0,0102 (7)*	0,92
Al2	<i>3g</i>	½	0	½	0,0102 (7)*	0,08

Rzut komórki elementarnej $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ na płaszczyźnie xz wraz z wielościanami koordynacyjnymi dla wszystkich atomów pokazano na Rys. 47. Struktura krystaliczna składa się z trzech krystalograficznie różnych pozycji atomowych. Gd (Wyckoff pozycja $1a$) jest otoczony przez 18 atomów Co/Li i Co/Al i dwóch atomów Gd. Wielościan koordynacyjny wokół (Co/Li) (pozycja $2c$) to dwudziestościan utworzony przez trzy atomy Gd i 9 Co/Li i Co/Al. Co/Al (pozycja $3g$) jest otoczony 4 atomami Gd i 8 Co/Li oraz Co/Al.



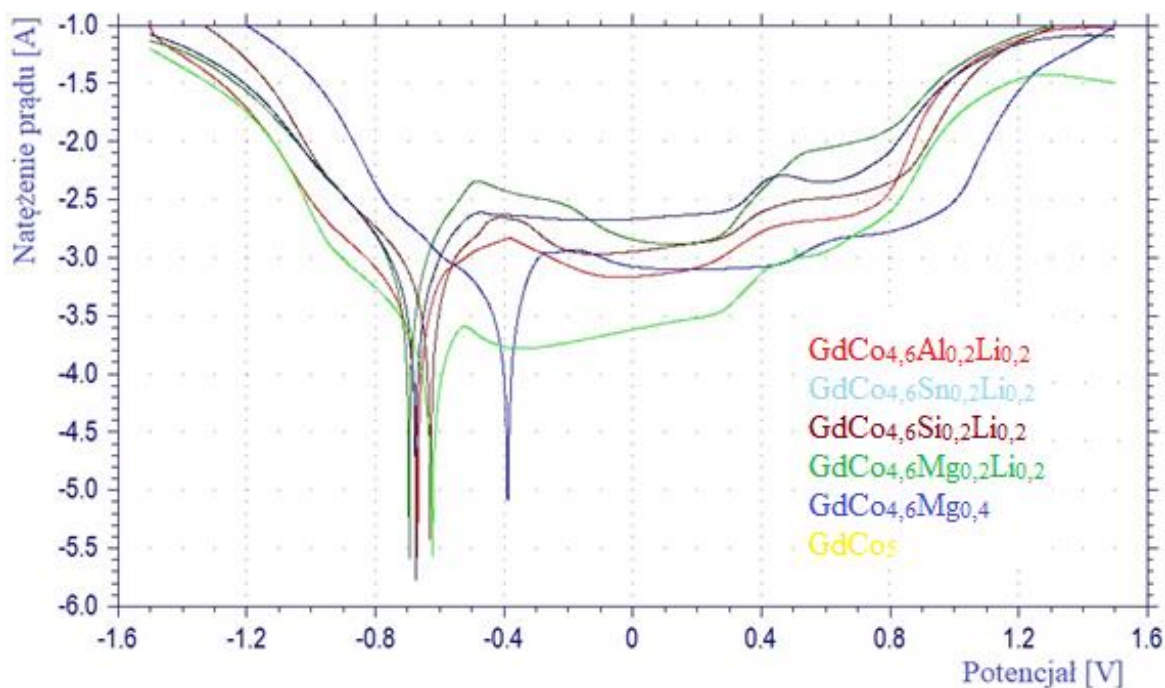
Rys. 47. Rzut struktury krystalicznej oraz wielościany koordynacyjne atomów (a)
Upakowanie tetraedrów (b)

IV.2.1.3. Badania elektrochemiczne stopów $GdCo_5$

IV.2.1.3.1 Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna

W celu określenia ogólnej charakterystyki korozyjnej nowo otrzymanych stopów wykonano potencjokinetyczne krzywe polaryzacji oraz pomiary techniką woltamperometrii cyklicznej. Zastosowano następujące warunki pomiaru: zakres potencjału od -1,6 do +1,6V, szybkość skanowania $0,01Vs^{-1}$. Na Rys. 48. przedstawiono potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla stopów: $GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Mg_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Mg_{0,4}$, $GdCo_5$ w 6M roztworze KOH.

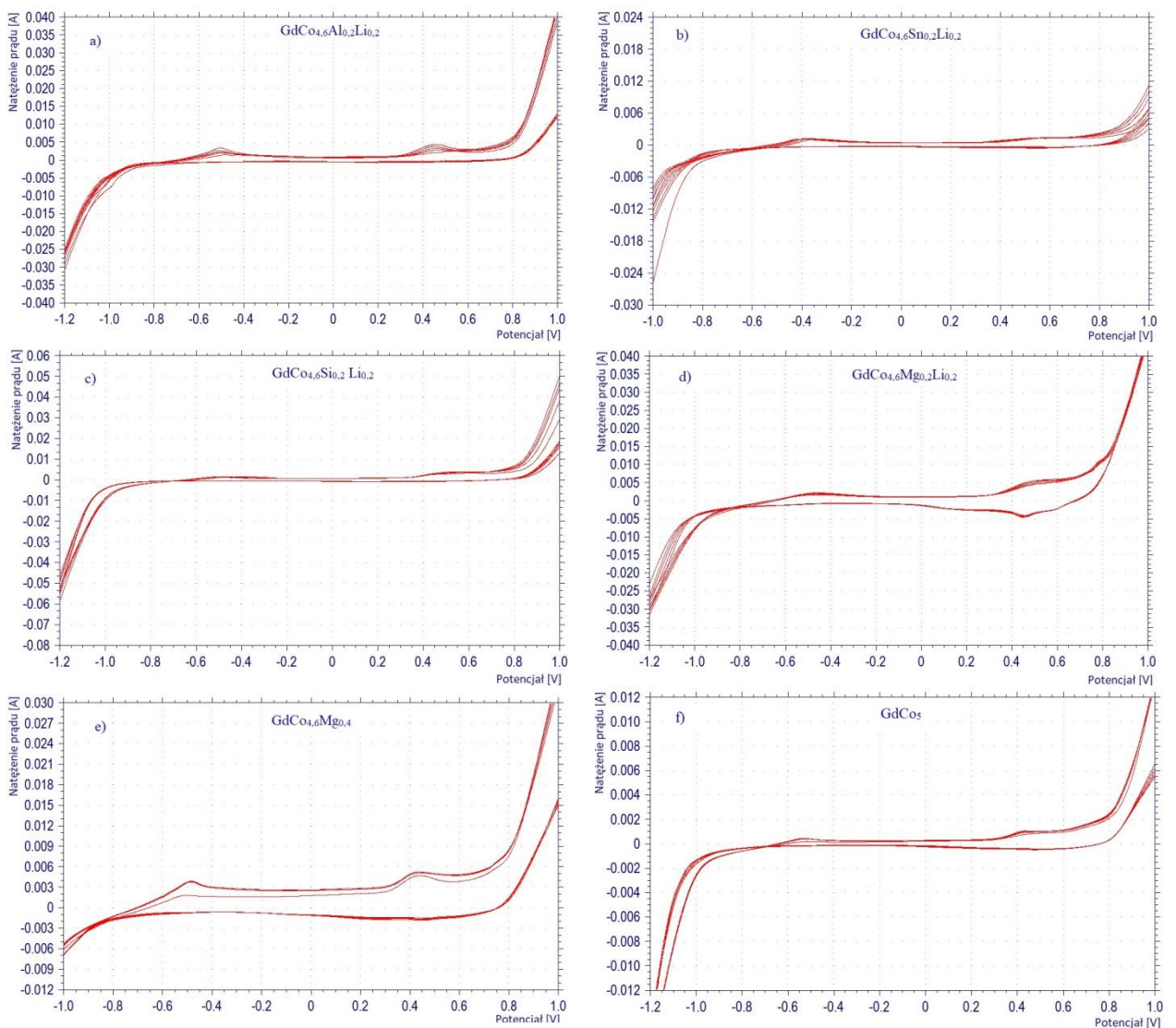
W Tabeli 27 zestawiono wartości potencjałów korozyjnych. Krzywe woltamperometrii cyklicznej dla 5 pełnych cykli przedstawia rysunek 49.



Rys. 48. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji otrzymane dla stopów $GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Mg_{0,2}Li_{0,2}$, $GdCo_{4,6}Mg_{0,4}$, $GdCo_5$ w 6M roztworze KOH

Tabela 27. Wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla stopów typu $GdCo_5$

Skład stopu	Potencjał korozji [V]
$GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$	-0,669
$GdCo_{4,6}Sn_{0,2}Li_{0,2}$	-0,388
$GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}$	-0,629
$GdCo_{4,6}Mg_{0,2}Li_{0,2}$	-0,695
$GdCo_{4,6}Mg_{0,4}$	-0,675
$GdCo_5$	-0,623



Rys. 49. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (10 cykli) dla próbek:
a) $GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$ b) $GdCo_{4,6}Sn_{0,2}Li_{0,2}$ c) $GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}$ d) $GdCo_{4,6}Mg_{0,2}Li_{0,2}$
e) $GdCo_{4,6}Mg_{0,4}$ f) $GdCo_5$

Wyznaczone potencjały korozyjne pokazują, iż częściowe podstawienie kobaltu jednym z pierwiastków Al, Si, Mg oraz Li powoduje spadek ich wartości. Jedynie w przypadku Sn z Li doszło do wzrost potencjału o prawie 50% ($GdCo_5 = -0,623V$, $GdCo_{4,6}Sn_{0,2}Li_{0,2} = -0,388V$).

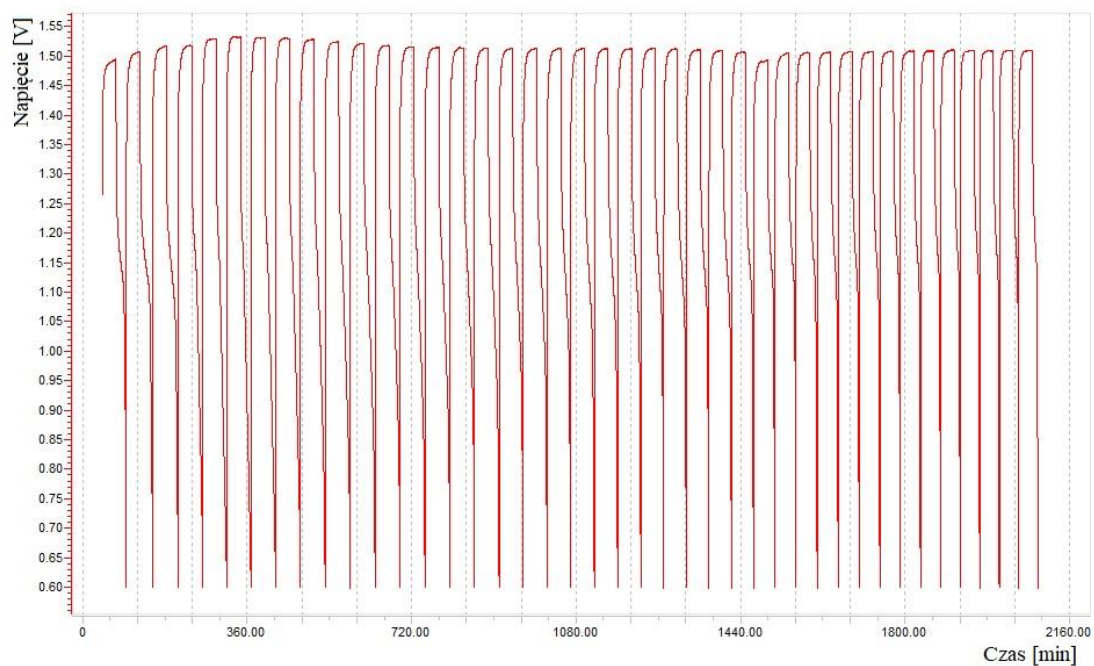
Wyniki pomiarów woltamperometrii pokazały, iż badane stopy charakteryzują się wysoką stabilnością pracy, niewielkie zmiany natężenia prądu występują jedynie w kilku początkowych cyklach pracy.

IV.2.1.3.2. Chronopotencjometria cykliczna

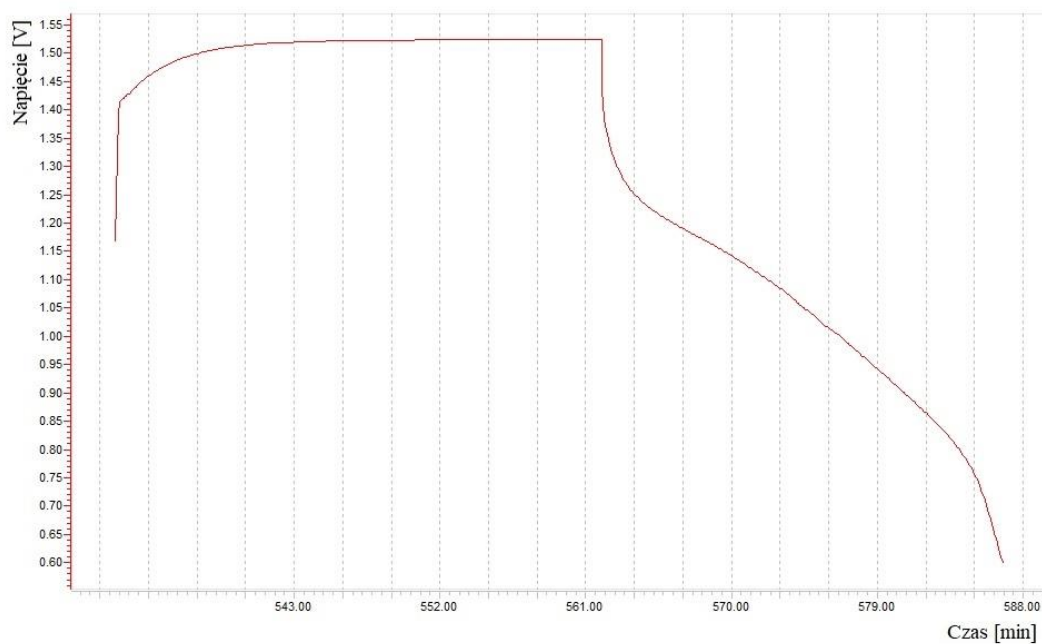
Przeprowadzono badania chronopotencjometrii cyklicznej w identycznych warunkach pomiaru jak dla stopów Sm-Co (IV.1.3.2).

Elektrodę pracującą stanowił badany materiał, w postaci sproszkowanej, przeciwelektrodę wodorotlenek niklu (II) wymieszany z grafitem przewodzącym (stosunek 1:5). Jako elektrolitu używano 6M wodorotlenku potasu. Każdy stop został poddany 40 cyklom ładowania (30 minut) oraz 40 cyklom rozładowania. Prąd ładowania wynosił 0,5mA, zaś prąd rozładowania 0,1mA. Wprowadzono następujące ograniczenia: maksymalna wartość napięcia mogła wynosić 1,8V, a minimalne napięcie, do którego następowało rozładowanie to 0,6V.

W celu zachowania przejrzystości wyników zamieszczono tylko jeden wybrany wykres chronopotencjometrii cyklicznej oraz jeden cykl ładowania - rozładowania. Wyniki dla stopu $GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$ przedstawiono na Rys. 50 oraz 51. W Tabeli 28 zestawiono wyznaczone wartości pojemności ładowania, rozładowania oraz wydajność energetycznej dla badanych stopów.



Rys. 50. Krzywe ładowania/rozładowania otrzymane dla stopu $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ (40 cykli)



Rys. 51. Pojedynczy cykl ładowania-rozładowanie dla stopu $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ (cykl 8)

Tabela 28. Wartości pojemności rozładowania, ładowania oraz wydajności energetycznej dla stopów typu $GdCo_5$

Stop	Pojemność rozładowania [mAh·g ⁻¹]	Pojemność ładowania [mAh·g ⁻¹]	Wydajność energetyczna [%]
$GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$	0,091	0,500	18,20
$GdCo_{4,6}Sn_{0,2}Li_{0,2}$	0,125	0,500	25,00
$GdCo_{4,6}Si_{0,2}Li_{0,2}$	0,102	0,500	20,40
$GdCo_{4,6}Mg_{0,2}Li_{0,2}$	0,060	0,500	12,00
$GdCo_{4,6}Mg_{0,4}$	0,038	0,500	7,60
$GdCo_5$	0,090	0,500	18,00

Stop $GdCo_5$ wykazał wydajność energetyczną na poziomie 18%, co stanowi lepszy wynik w porównaniu do stopów częściowo podstawionych magnezem i litem oraz samym magnezem. W przypadku stopów zawierających cynę oraz lit nastąpił wzrost wydajności o niemal 7% oraz krzem z litem wzrost o 2%.

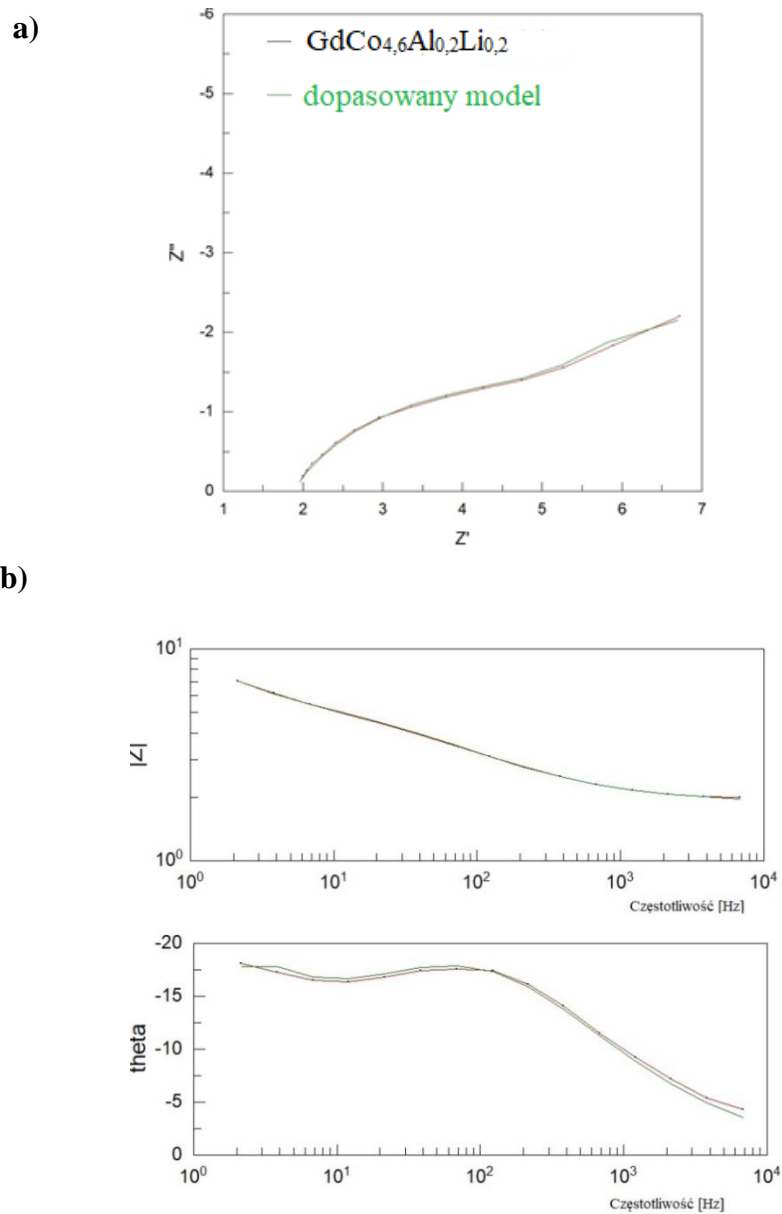
Po osiągnięciu maksymalnej wartości pojemności rozładowania, z każdym następnym cyklem następuje zmniejszanie się ilości pochłanianego wodoru, sugeruje to, że nie następuje całkowita desorpcja wodoru – zależność ta dotyczy każdego ze stopów.

IV.2.1.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

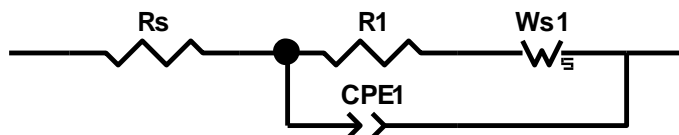
Badania techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej zostały przeprowadzone w zakresie częstotliwości od 0,01Hz do 10000Hz oraz amplitudzie 0,005V. Standardowy potencjał był dopasowywany indywidualnie do każdej próbki i mieścił się w zakresie od 0,7V do 0,9V, zakresy częstotliwości 0,1-1Hz; 0,01-0,1Hz; i 0,001-0,01Hz. Podobnie jak wcześniej, ilość zamieszczonych w pracy wykresów ograniczono do dwóch przykładowych dla każdej serii próbek.

Wyniki (Wykresy Nyquista oraz Bodego) zostały przedstawione na Rys. 52.

W celu dopasowania obwodu zastępczego do otrzymanych wyników zastosowano program Z-View oraz model Randlesa (Rys. 53, 54). Wartości poszczególnych elementów z modeli Randlesa zostały zestawione w Tabelach 29 i 30.



Rys. 52. Wykresy Nyquista (a) oraz Bodego (b) dla stopu $\text{GdCo}_{4.6}\text{Al}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$

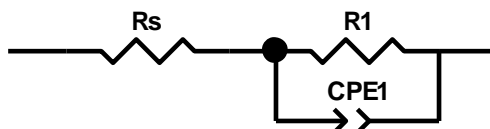


Rys. 53. Model obwodu zastępczego Randlesa zastosowany do badań stopów $\text{GdCo}_{4,6}\text{M}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Sn}, \text{Si}$)

Tabela 29. Wyznaczone wartości poszczególnych elementów obwodu zastępczego Randlesa

Badany stop	R_s [Ω]	R_{ct} [Ω]	W_{s1-R} [Ω]	W_{s1-T} [s]	W_{s1-P}	$CPE1-T$ [s $\cdot\Omega$]	$CPE1-P$
$\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	1,87	3,77	4,35	0,2072	0,4890	0,0079	0,6290
$\text{GdCo}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	2,43	4,56	31,18	0,2760	0,5814	0,0012	0,6945
$\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	1,76	0,58	12,29	0,0990	0,3612	0,0003	0,9058

* jednostka $CPE-T$ zależna jest od wartości jaką przyjmuje $CPE1-P$, jeżeli $P=1$ wtedy $CPE-T$ traktujemy jako kondensator [F], w innym wypadku przyjmuje jednostkę [s $\cdot\Omega$]



Rys. 54. Model obwodu zastępczego Randlesa zastosowany do badań stopów $\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, $\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,4}$ i GdCo_5

Tabela 30. Wyznaczone wartości poszczególnych elementów obwodu zastępczego Randlesa

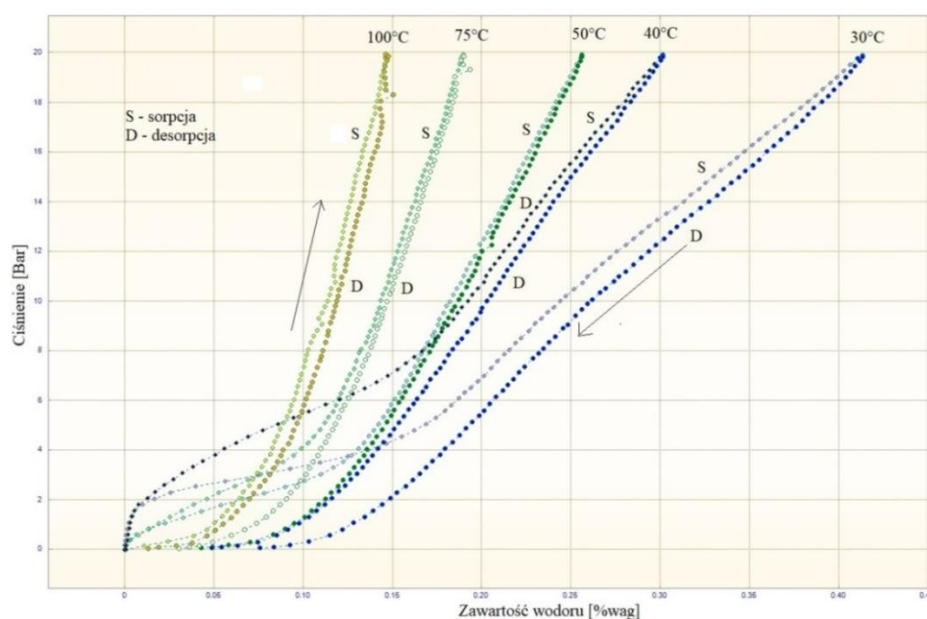
Badany stop	R_s [Ω]	R_1 [Ω]	$CPE1-T$ [s $\cdot\Omega$]	$CPE1-P$
$\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	2,50	3,60	0,0160	0,7202
$\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,4}$	3,75	7,19	0,0312	0,5183
GdCo_5	4,76	26,81	0,0093	0,4584

Najniższą wartość oporu R_s wykazuje stop zawierający glin ($\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$) oraz krzem ($\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$) odpowiednio $1,87\Omega$ oraz $1,76\Omega$, tym samym są one mniejsze w stosunku do niepodstawionego stopu GdCo_5 . Podobnie jest w przypadku wartości oporu przeniesienia ładunku (spadek w stosunku do GdCo_5), Najmniejszy opór $R_{ct}=0,58\Omega$ osiąga stop $\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$. Wartości $CPEI-T$ są dość rozbieżne, w stopie odniesienia (GdCo_5) osiąga wartość $0,00925F$, zaś najmniejszą w $\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ $0,00033F$.

IV.2.1.4. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej stopów zawierających GdCo_5

Dla stopu $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ wykonano pomiary sorpcji/desorpcji wodoru w fazie gazowej w zakresie ciśnień 0-20 bar, krok pomiaru 500 mbar. Izotermy absorpcji wyznaczono dla pięciu temperatur: 30°C , 40°C , 50°C , 75°C oraz 100°C . Minimalny czas sorpcji/desorpcji przy każdej wartości ciśnienia wynosił 30 minut, zaś maksymalny 2 godziny. Po każdym przeprowadzonym pomiarze wygrzewano stop w próżni przy temperaturze 400°C .

Na Rys. 55. przedstawiono izotermy sorpcji/desorpcji wodoru otrzymane dla stopu $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$. W Tabeli 31. zestawiono wartości pochłoniętego wodoru dla wszystkich zmierzonych temperatur.



Rys. 55. Izotermy sorpcji/desorpcji wodoru otrzymane dla stopu $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ przy temperaturze: 30°C , 40°C , 50°C , 75°C oraz 100°C

Tabela 31. Ilość pochłoniętego, niezdesorbowanego wodoru oraz wydajność procesu desorpcji w zależności od temperatury pomiaru wyznaczona dla stopu $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$

Temperatura [°C]	Maksymalna ilość wodoru [% wag.]	Ilość wodoru niezdesorbowanego [% wag.]	Wydajność procesu desorpcji [%]
30	0,41	0,08	80,5
40	0,30	0,05	83,4
50	0,26	0,04	84,6
75	0,18	0,03	83,3
100	0,14	0,01	92,9

Największą ilość wodoru pochłoniął stop w temperaturze 30°C, a wydajność desorpcji wynosiła 80,5%. Wzrost temperatury prowadzi do zmniejszania się ilości pochłanianego wodoru, lecz powoduje wzrost szybkości sorpcji/desorpcji oraz wydajności desorpcji osiągając 92,9% w 100°C. Nie możliwe jest wyznaczenie ciśnień równowagowych desorpcji w żadnej z temperatur.

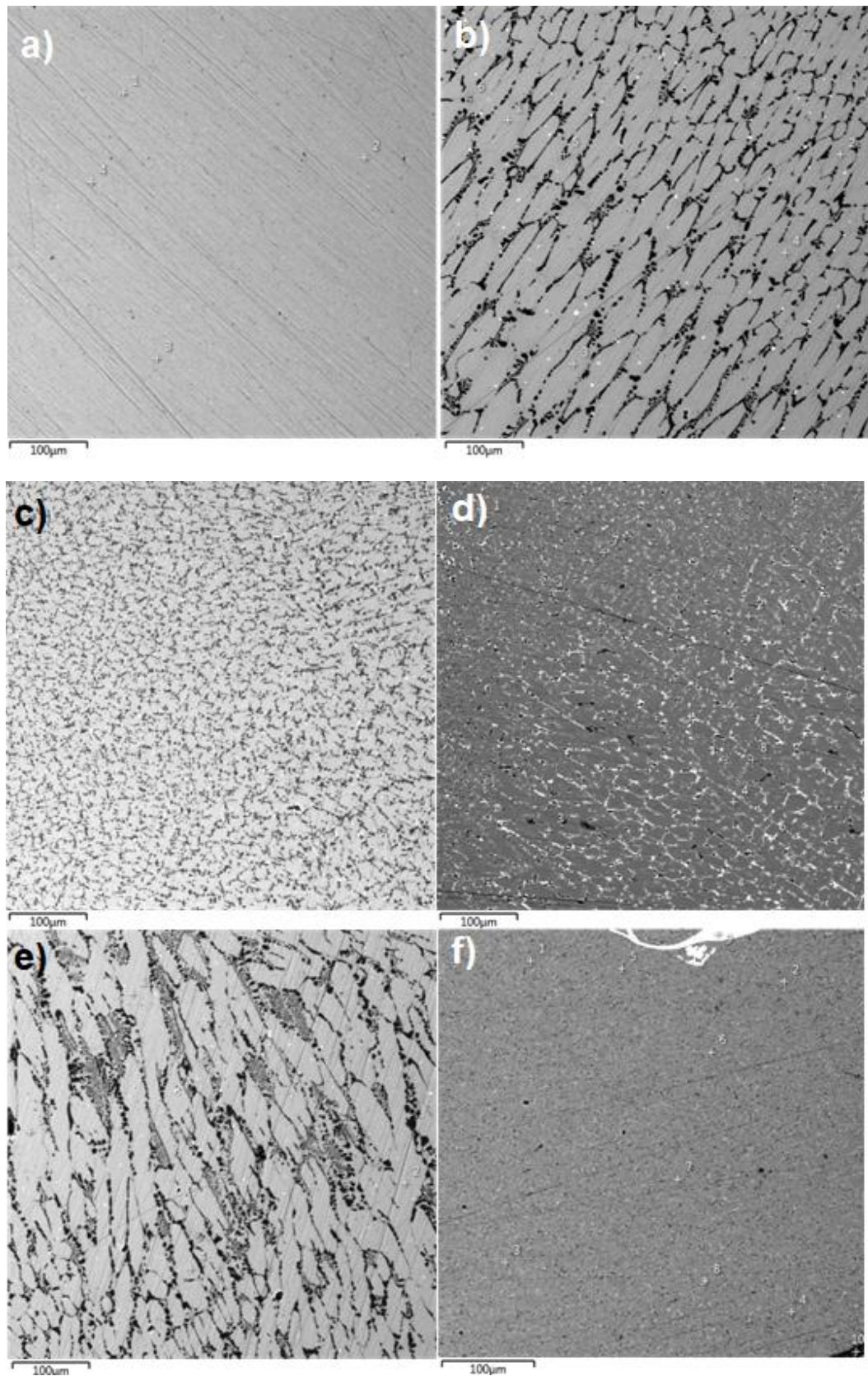
IV.2.2. Badania właściwości stopów zawierających Gd₂Co₁₇**IV.2.2.1. Analiza fazowa stopów zawierających Gd₂Co₁₇**

Kolejnymi badanymi związkami były stopy zawierające Gd-Co, zsyntezowano sześć na bazie fazy Gd₂Co₁₇, w których kobalt został podstawiony jednym z pierwiastków: Li, Al, Si, Sn lub Mg. Skład stopów zawiera Tabela 32.

Tabela 32. Skład stopów zawierających Gd₂Co₁₇

Numer stopu	Skład
7	Gd ₂ Co _{16,6} Li _{0,4}
8	Gd ₂ Co _{16,6} Al _{0,4}
9	Gd ₂ Co _{16,6} Si _{0,4}
10	Gd ₂ Co _{16,6} Sn _{0,4}
11	Gd ₂ Co _{16,6} Mg _{0,4}
12	Gd ₂ Co _{16,6} Mg _{0,8}

Przeprowadzono także analizę jakościową i ilościową z użyciem mikroskopu elektronowego z przystawką EDS. Obrazy mikroskopowe dla poszczególnych próbek przedstawiono na Rys. 56. Ilości pierwiastków w poszczególnych próbkach zestawiono w Tabeli 33.



Rys. 56. Obrazy mikroskopowe: a) $Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$ b) $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$
c) $Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$ d) $Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$ e) $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,4}$ f) $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$

Tabela 33. Wyniki analizy EDS (Zawartość procentowa pierwiastków w procentach atomowych. Punkt pomiarowy - Spectrum)

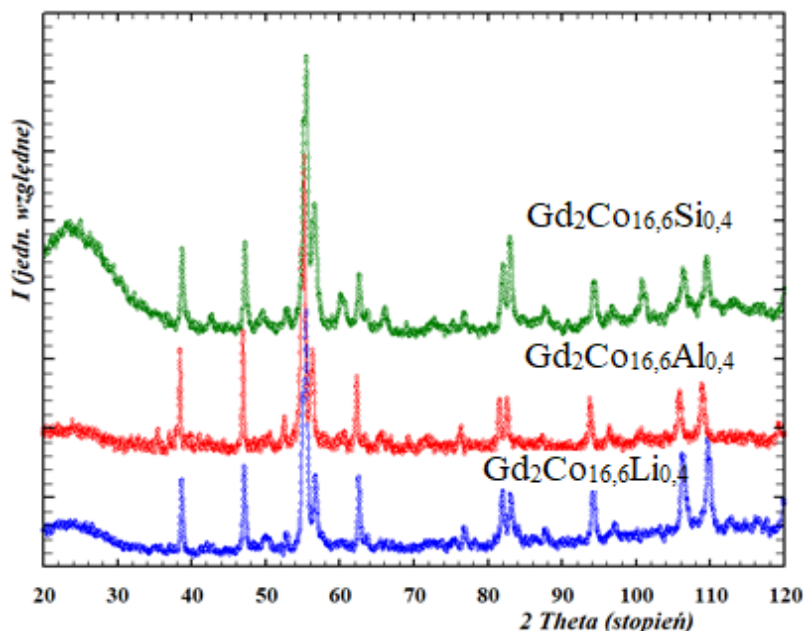
Pierwiastek	Spectrum 1 [% at.]	Spectrum 2 [% at.]	Spectrum 3 [% at.]	Spectrum 4 [% at.]	Spectrum 5 [% at.]	Spectrum 6 [% at.]	Spectrum 7 [% at.]
Gd₂Co_{16,6}Li_{0,4}							
Gd	11,0-11,4						
Co	88,6-89,0						
Li	x						
Gd₂Co_{16,6}Al_{0,4}							
Gd	10,5-10,9				7,7-8,1		
Co	82,1-83,6				91,5-91,8		
Al	5,6-7,4				0,5		
Gd₂Co_{16,6}Al_{0,4}							
Gd	10,5-10,9				7,7-8,1		
Co	82,1-83,6				91,5-91,8		
Al	5,6-7,4				0,5		
Gd₂Co_{16,6}Si_{0,4}							
Gd	10,6-10,8				12,4		6,9
Co	85,0-85,3				82,7		89,7
Si	3,9-4,2				4,9		3,3
Gd₂Co_{16,6}Sn_{0,4}							
Gd	10,7-10,9				13,6	19,7	1,7
Co	88,4-88,8				78,6	61,5	97,4
Sn	0,4-0,9				7,8	18,8	0,9
Gd₂Co_{16,6}Mg_{0,4}							
Gd	10,7-10,8				-	4,5	5,1
Co	89-89,3				100	95	94,9
Mg	0,1-0,3				-	0,5	0
Gd₂Co_{16,2}Mg_{0,8}							
Gd	8,6-11,5						
Co	88-91,6						
Mg	0-0,7						

Jednoznacznie można stwierdzić, że wszystkie próbki zawierają fazę Gd_2Co_{17} , oraz niewielkie ilości faz dodatkowych. W największym stopniu uległ podstawieniu glin 5,6-7,4% at., oraz krzem 3,9-4,2% at., w niewielkim stopniu cyna 0,4-0,9% at. i Mg 0,1-0,3% at..

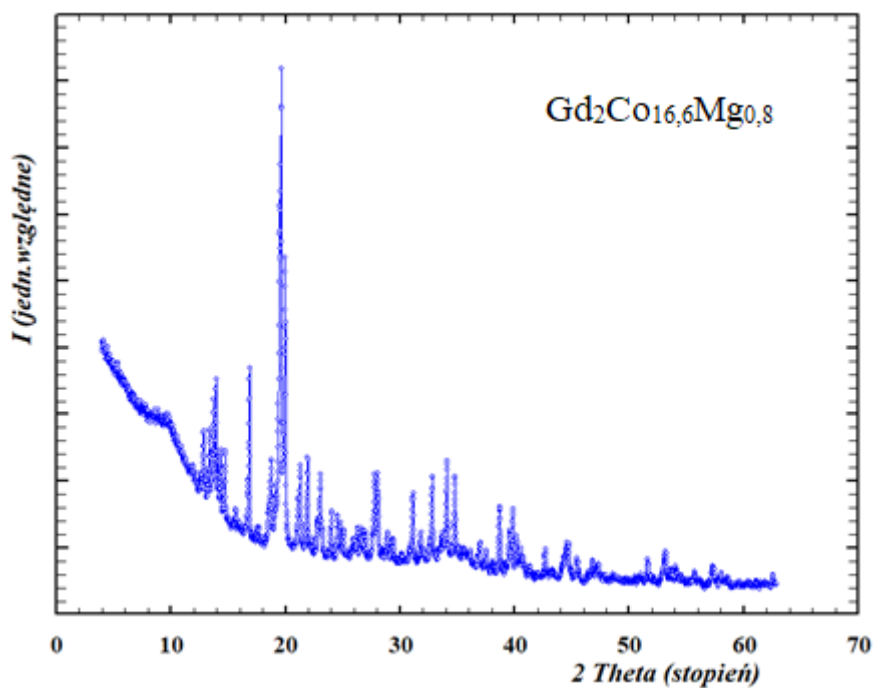
Uzasadnieniem w przypadku Mg mogą być dosyć duże różnice w temperaturach topnienia i wrzenia poszczególnych pierwiastków. Cyna ewidentnie nie ulega podstawieniu w fazie A_2B_{17} , aczkolwiek znajduje się w próbce w 18,8% at. w fazie towarzyszącej.

IV.2.2.2. Analiza strukturalna stopów Gd_2Co_{17}

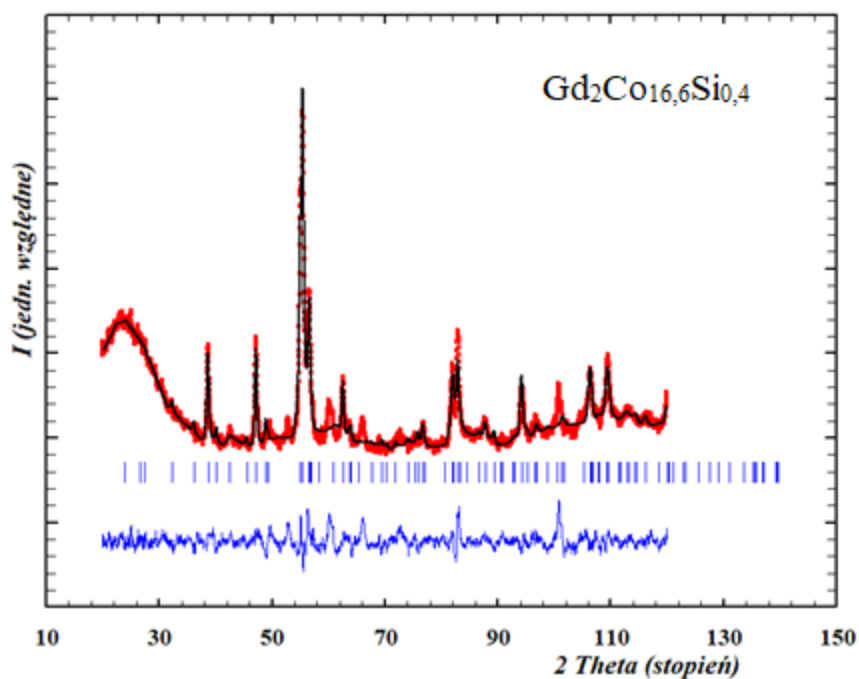
Dla wszystkich próbek zostały także zarejestrowane dyfraktogramy rentgenowskie w zakresie kątowym 20-120 ° kąta 2θ w przypadku dyfraktometru z lampą Fe. Dyfraktometr z lampą Mo 12-62° 2θ . Wszystkie zostały zaprezentowane na Rys. 57 oraz 58. Przeprowadzono także, analizę Rietvelda w celu wyznaczenia stałych sieciowych otrzymanych faz (Tabela 34.). Przykładowy wynik przedstawiono na Rys. 59.



Rys. 57. Dyfraktogramy eksperymentalne stopów $Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$ oraz $Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$ (HZG-4 Fe $K\alpha = 1,936310$ nm)



Rys. 58. Dyfraktogram eksperymentalne dla stopu $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$
(STOE STADI P Mo $K\alpha = 0,71073\text{nm}$)



Rys. 59. Analiza Rietvelda dla próbki $Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$

Tabela 34. Wartości stałych sieciowych dla stopów otrzymanych w wyniku przeprowadzenia analizy Rietvela

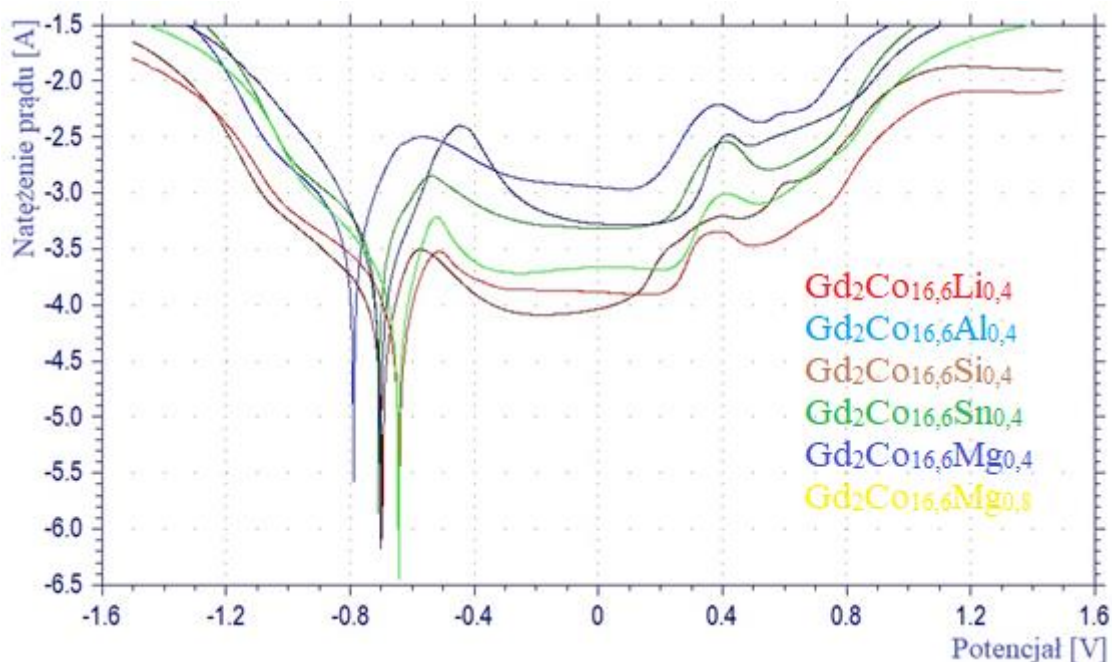
Rozpoznana faza	A ₂ B ₁₇			Co	
	a [Å]	c [Å]	Skład	a [Å]	Skład
Gd ₂ Co _{16,6} Li _{0,4}	8,3673	12,1974	Gd ₂ Co _{16,6} Li _{0,4}	-	-
Gd ₂ Co _{16,6} Al _{0,4}	8,4955	12,4179	Gd ₂ Co _{16,6} Al _{0,4}	-	-
Gd ₂ Co _{16,6} Si _{0,4}	8,3962	12,2674	Gd ₂ Co _{16,6} Si _{0,4}	-	-
Gd ₂ Co _{16,6} Sn _{0,4}	-	-	Gd ₂ Co _{16,6} Sn _{0,4}	-	-
Gd ₂ Co _{16,6} Mg _{0,4}	-	-	Gd ₂ Co _{16,6} Mg _{0,4}	-	-
Gd ₂ Co _{16,6} Mg _{0,8}	8,3825	12,2482	Gd ₂ Co _{16,6} Mg _{0,8}	3,5494	Co(Mg)

Otrzymane wyniki potwierdzają, że każda próbka zawiera fazę Gd₂Co₁₇ podstawioną odpowiednim pierwiastkiem. Krystalizuje w grupie przestrzennej *R-3mh* (nr.166) typ strukturalny Th₂Zn₁₇ [102]. Ponadto w stopie, w którym użyto większą ilość Mg występuje także kobalt, który uległ częściowemu podstawieniu magnezem.

IV.2.2.3. Badania elektrochemiczne stopów Gd₂Co₁₇

IV.2.2.3.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna

W celu określenia ogólnej charakterystyki korozyjnej nowo otrzymanych stopów wykonano potencjokinetyczne krzywe polaryzacji oraz pomiary techniką woltamperometrii cyklicznej. Zastosowano następujące warunki pomiaru: zakres potencjału od -1,6 do +1,6V, szybkość skanowania 0,01Vs⁻¹. Na Rys. 60. przedstawiono potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla stopów: Gd₂Co_{16,6}Li_{0,4}, Gd₂Co_{16,6}Al_{0,4}, Gd₂Co_{16,6}Si_{0,4}, Gd₂Co_{16,6}Sn_{0,4}, Gd₂Co_{16,6}Mg_{0,4}, Gd₂Co_{16,6}Mg_{0,8} w 6M roztworze KOH. W Tabeli 35 zestawiono wartości potencjałów korozyjnych. Krzywe woltamperometrii cyklicznej dla 5 pełnych cykli przedstawia rysunek 61.

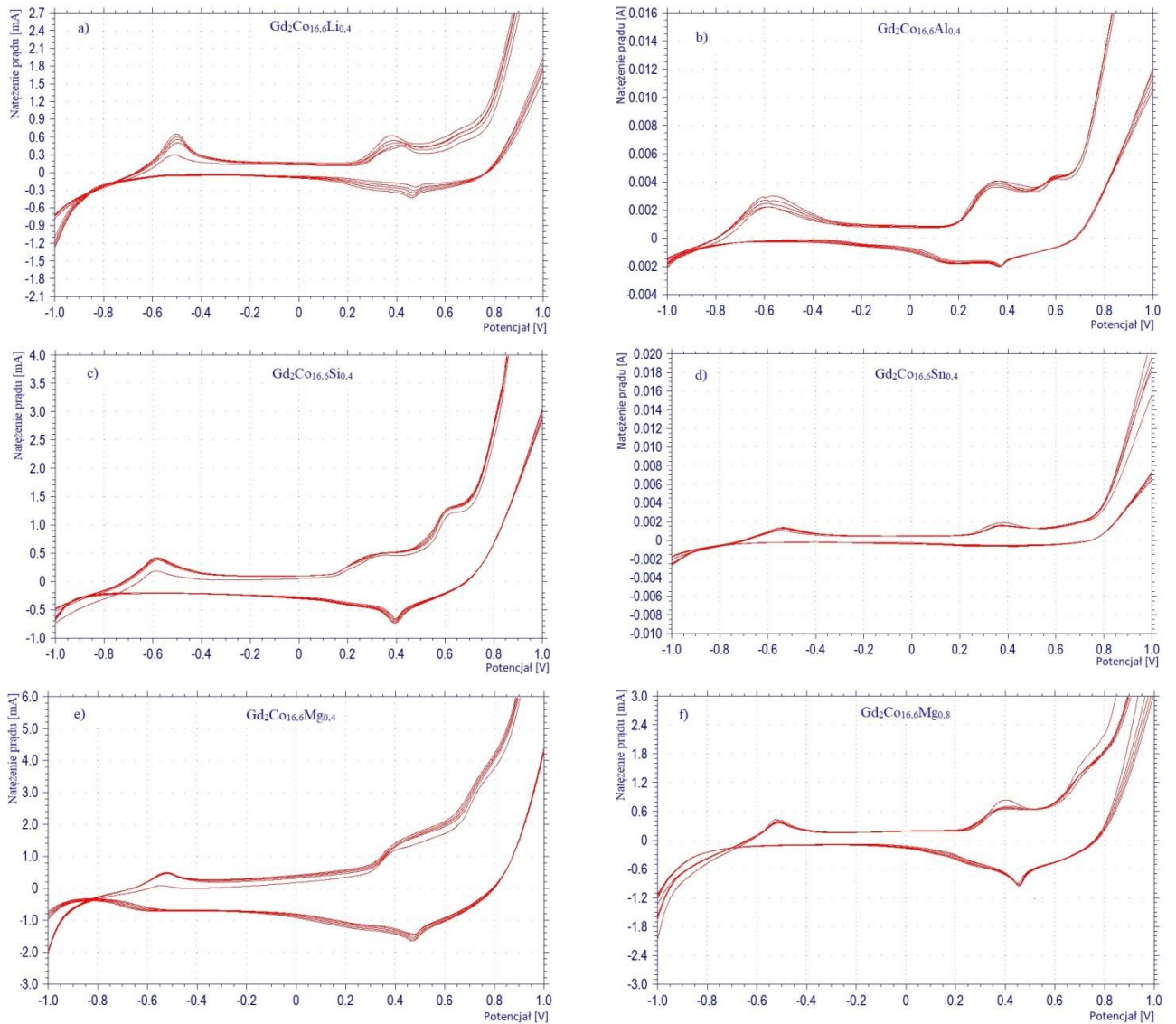


Rys. 60. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji otrzymane dla stopów $Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$ w 6M roztworze KOH

Tabela 35. Wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla stopów typu Gd_2Co_{17}

Skład	Potencjał korozyjny [V]
$Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$	-0,642
$Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$	-0,789
$Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$	-0,696
$Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$	-0,708
$Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,4}$	-0,632
$Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$	-0,644

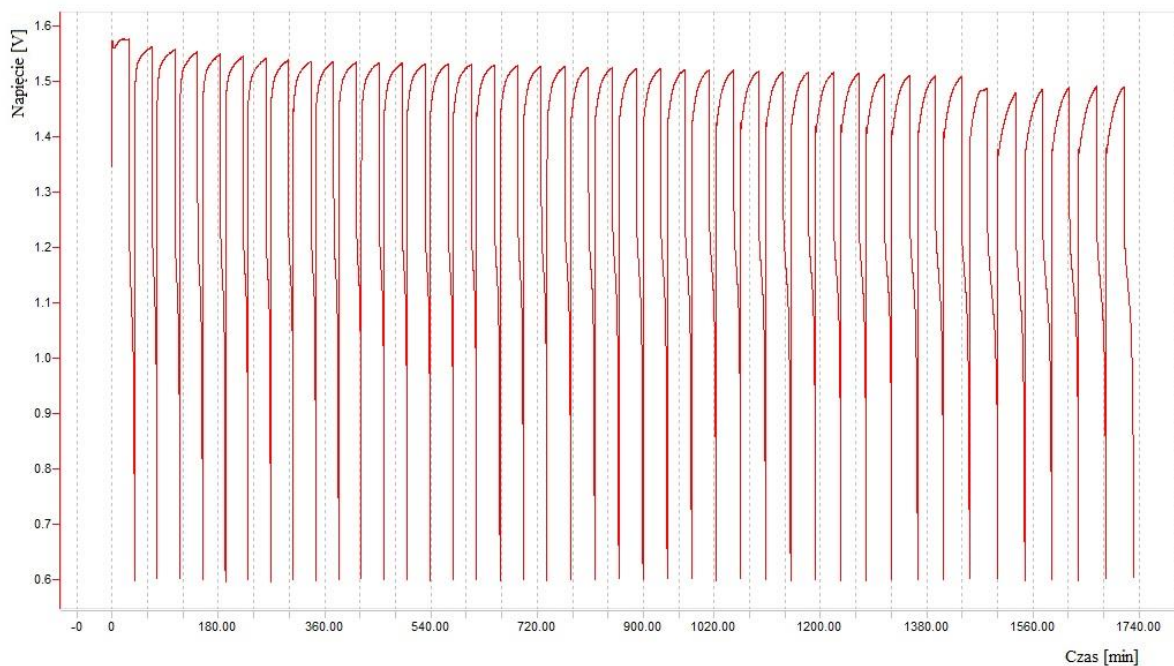
Najniższym potencjałem korozyjnym charakteryzował się stop $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4} = -0,789V$ oraz $Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$. Pozostałe jednak nie odbiegały znacznie od siebie, mieszcząc się w zakresie od $-0,632$ do $-0,696V$. Pomiary woltamperometrii cyklicznej wykazały ponownie, jak w poprzednich próbkach, dużą stabilność pracy wszystkich stopów. Najmniej stabilny okazał się stop zawierający Mg, aczkolwiek w ostatnim cyklu całość pomiaru przebiegła bez większych zastrzeżeń.



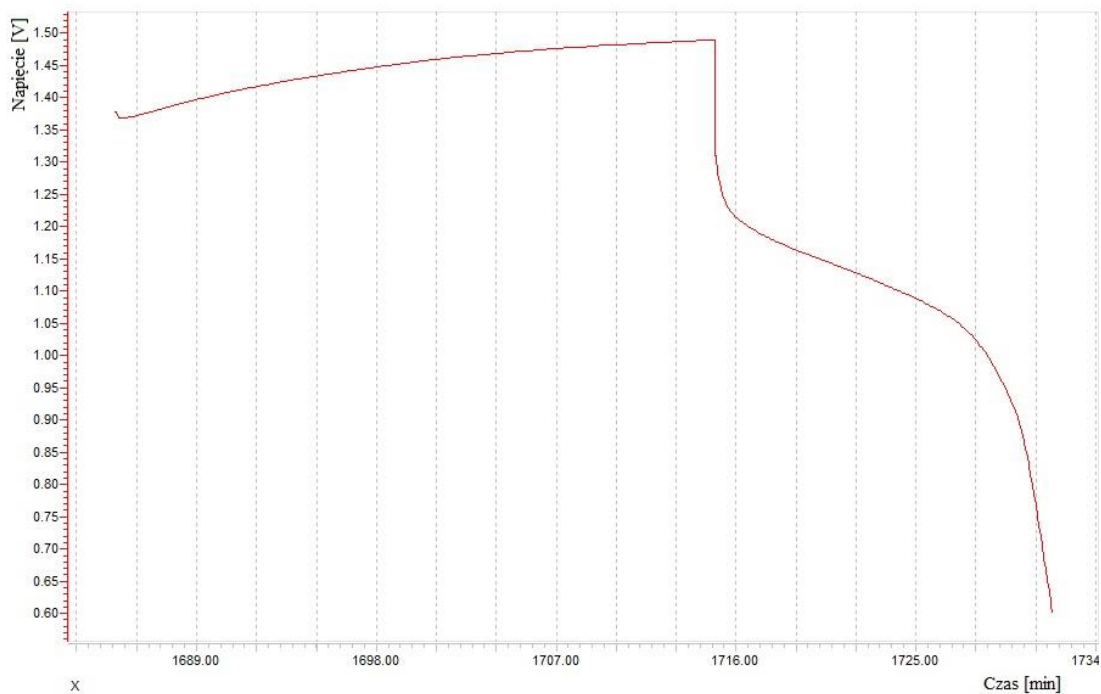
Rys. 61. Wyniki woltamperometrii cyklicznej dla stopów $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Li}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Al}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Si}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Sn}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Mg}_{0,4}$ i $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Mg}_{0,8}$.

IV.2.2.3.2. Chronopotencjometria cykliczna

Badanie chronopotencjometryczne składały się z 40 cykli ładowania oraz rozładowania. Prąd ładowania 0,5mA w czasie 30 minut, zaś prąd rozładowania 0,1mA. Maksymalna wartość napięcia 1,8V, minimalne napięcie do którego następowało rozładowanie to 0,6V. Przykładowy wykres przedstawiono na Rys. 62. oraz pojedynczy cykl ładowania - rozładowania na Rys. 63. Wyznaczone wartości maksymalnej pojemności ładowania, rozładowania oraz wydajności energetyczne dla poszczególnych stopów zestawiono w Tabeli 36.



Rys. 62. Krzywe ładowania/rozładowania otrzymane dla stopu $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$ (40cykli)



Rys. 63. Pojedynczy cykl ładowania-rozładowanie dla stopu $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$ (Cykl 40)

Tabela 36. Wartości pojemności rozładowania, ładowania oraz wydajności energetycznej dla stopów typu Gd_2Co_{17}

Próbka	Pojemność rozładowania [mAh·g ⁻¹]	Pojemność ładowania [mAh·g ⁻¹]	Wydajność energetyczna [%]
$Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$	0,025	0,500	5,00
$Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$	0,061	0,500	12,20
$Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$	0,060	0,500	12,00
$Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$	0,027	0,500	5,40
$Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,4}$	0,009	0,500	1,80
$Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$	0,025	0,500	5,00

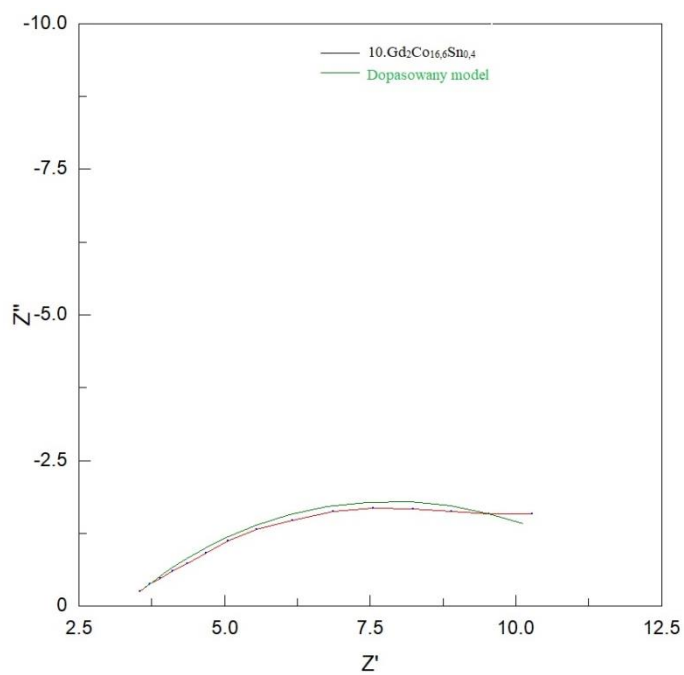
Największą wydajnością energetyczną charakteryzował się stop $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$ (12,20%) oraz stop $Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$ (12,00%), ich pojemności rozładowania wynoszą odpowiednio 0,061mAh·g⁻¹ oraz 0,060mAh·g⁻¹. Pozostałe związki osiągnęły trzykrotnie mniejszą pojemność, a stop $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,4}$ wykazał krytycznie niską wartość wydajności energetycznej - 1,8%.

IV.2.2.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

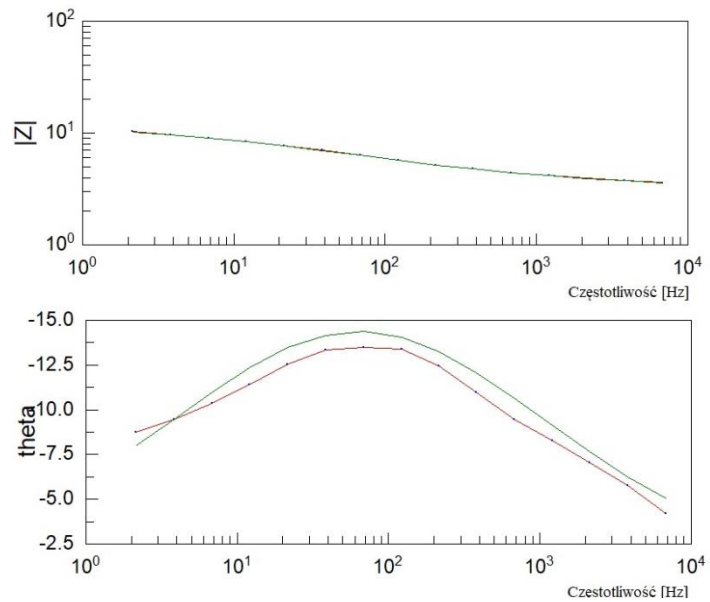
Badania EIS przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 0,01Hz do 10000Hz oraz amplitudzie 0,005V. Standardowy potencjał był zmienny i dopasowywany indywidualnie do każdej próbki, lecz mieścił się w zakresie do 0,7V do 0,9V. Pomiar po jednym cyklu w każdym zakresie częstotliwości tzn. 0,1-1Hz, 0,01-0,1Hz i 0,001-0,01Hz.

Wyniki (wybrane wykresy Nyquista oraz Bodego) zostały przedstawione na Rys. 64. Zastosowano program Z-View w celu dopasowania obwodu zastępczego do otrzymanych wyników oraz modele Randlesa (Rys. 65, 66). Wartości poszczególnych elementów z modeli Randlesa zostały zestawione w Tabeli 37 oraz 38.

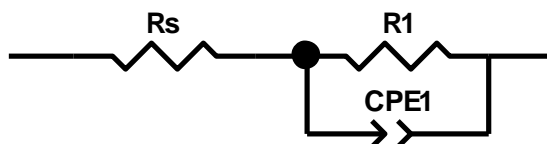
a)



b)



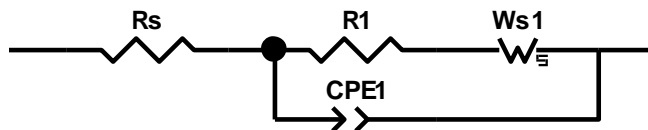
Rys. 64. Wykresy Nyquista (a) oraz Bodego (b) dla próbki $Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$



Rys. 65. Model obwodu zastępczego Randlesa zastosowany do badań próbek $Gd_2Co_{16,6}M_{0,4}$ ($M=Li, Al, Sn$ i Mg).

Tabela 37. Wyznaczone wartości poszczególnych elementów obwodu zastępczego Randlesa

Badana próbka	R_s [Ω]	R_{ct} [Ω]	$CPE1-T$ [$s \cdot \Omega$]	$CPE1-P$
$Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$	3,56	10,01	0,0113	0,3926
$Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$	3,32	10,24	0,0535	0,3743
$Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$	3,26	9,23	0,0125	0,4730
$Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,4}$	3,61	10,03	0,0352	0,4778



Rys. 66. Model obwodu zastępczego Randlesa zastosowany do badań próbek $Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$ i $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$.

Tabela 38. Wyznaczone wartości poszczególnych elementów obwodu zastępczego Randlesa

Badana próbka	R_s [Ω]	R_1 [Ω]	W_{s1-R} [Ω]	W_{s1-T} [s]	W_{s1-P}	$CPE1-T$ [$s \cdot \Omega$]	$CPE1-P$
$Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$	10,64	4,20	21,54	0,1607	0,4244	0,0005	0,5932
$Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$	11,85	2,65	10,01	0,1903	0,5878	0,0001	0,8906

W przypadku stopów $Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$, $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,4}$ zastosowano uproszczony model niezawierający elementu Warburga. Wyznaczone wartości R_s jak i R_{ct} dla wyżej wymienionych stopów jedynie nieznacznie się zmieniają. Pojemności $CPEI-T$ dla stopów $Gd_2Co_{16,6}Li_{0,4}$ $0,01129 s \cdot \Omega$ oraz $Gd_2Co_{16,6}Sn_{0,4}$ $0,01246 s \cdot \Omega$ znacznie odbiegają od pozostałych, są pięciokrotnie niższe w porównaniu do $Gd_2Co_{16,6}Al_{0,4}$, która wynosi $0,05350 s \cdot \Omega$.

Związki $Gd_2Co_{16,6}Si_{0,4}$ i $Gd_2Co_{16,6}Mg_{0,8}$ mają trzykrotnie większą wartość oporu R_s w stosunku do stopów $Gd_2Co_{16,6}M_{0,4}$ ($M=Li, Al, Sn$ i Mg), lecz rezystancja przeniesienia ładunku jest wyraźnie niższa od pozostałych z tej serii.

IV.3. Charakterystyka innych izostrukuralnych faz na bazie R_2M_{17} , RT_5 oraz R_5Sn_3

Szereg badań potwierdza, że stopy oparte na metalach ziem rzadkich wykazują tendencję do pochłaniania znacznych ilości wodoru. Najczęściej badanymi związkami są stopy typu RT_5 , a flagowym przedstawicielem jest związek $LaNi_5$. Przeprowadzone badania [103] ukazują, iż częściowe podstawienie niklu w $LaNi_5$ glinem oraz litem ($LaNi_{4,8}Al_{0,2}$, $LaNi_5Al_{0,1}Li_{0,1}$) powoduje zwiększenie ilości pochłanianego wodoru oraz zmniejszenie ciśnień równowagowych. Wpływa także korzystnie na odporność korozyjną. Inne badania pokazują [104-114], że wprowadzenie małych ilości takich pierwiastków jak: Mg, Sb i Bi do stopów $LaCo_5$ (struktura typu $CaCu_5$) zwiększają efektywność absorpcji wodoru.

Istnieją także liczne prace nad pochłanianiem wodoru w związkach typu R_2M_{17} [115-118]. Przykładem mogą być tu badania pochłaniania wodoru gazowego w związkach Dy_2Co_{17} oraz Dy_2Ni_{17} przeprowadzone przez Levytsky [115], które przy ciśnieniu 5MPa pochłonęły odpowiednio 3,4 i 3,5 jednostek wodoru.

Z reguły jednak, większość badań tego typu związków sprowadza się do poznania ich właściwości fizycznych, a w szczególności właściwości magnetycznych. Dotyczy to zwłaszcza związków zawierających Sm oraz Gd (tj. Sm_2Co_{17} , Gd_2Co_{17} , Sm_2Fe_{17} , Gd_2Fe_{17} czy Tb_2Ni_{17}) [119-122].

Należy tu szczególnie zwrócić uwagę na związki zawierające terb - Tb_2Ni_{17} oraz Tb_2Al_{17} , które krystalizują w typie strukturalnym Th_2Ni_{17} . W literaturze nie ma dużo informacji na temat rozpuszczalności takich pierwiastków (Mg, Li, Ge, Sn, Sb, Bi, Co) w tych związkach. Jednakże w pracach Kordan i wsp. [123,124] stwierdzono, że rozpuszczalność Mg w związku Tb_2Ni_{17} wynosi ok. 8% at., zaś cyny ok. 5% at.

W związku z niewielką ilością badań na temat pochłaniania wodoru przez stopy R_2M_{17} oraz wpływem dodatku innych pierwiastków na ilość absorbowanego wodoru przeprowadzono badania Tb_2Ni_{17} zawierającego dodatki Mg oraz Sn.

IV.3.1. Badania pochłaniałości wodoru w związkach Tb₂Ni₁₇

W ramach badań zsyntezowano jedenaście związków opartych na stopie Tb₂Ni₁₇, dla których wykonano badania w sposób analogiczny jak to opisano w poprzednich rozdziałach pracy. Do analizy rentgenowskiej użyto dyfraktometru DRON 2.0M (lampa Fe), zastosowano programy LATCON [125] oraz PowderCell [126] (udokładnienie struktury).

W Tabeli 39 zestawiono wyniki badań strukturalnych oraz elektrochemicznych dla roztworów stałych na bazie Tb₂Ni₁₇ oraz ich wodorków. Ilość pochłoniętego wodoru została obliczona na podstawie prawa Faradaya.

Tabela 39. Wyniki badań strukturalnych oraz elektrochemicznych dla roztworów stałych na bazie Tb₂Ni₁₇ oraz ich wodorków [127]

Badana faza	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]	$\Delta V/V$ [%]	<i>Q</i> ³⁰ [mAh]	<i>H</i> _{ład.}	<i>H</i> _{rozład.}	Wydajność [%]
Tb ₂ Ni ₁₇ *Tb ₂ Ni ₁₇ H _x	8,313(5) 8,367(1)	8,0184(7) 8,067(1)	479,87(5) 489,12(1)	1,92	5,35	1,10	0,67 (0,55)	50
Tb ₂ Ni _{15,5} Li _{1,5} Tb ₂ Ni _{15,5} Li _{1,5} H _x	8,315(2) 8,354(3)	8,0388(3) 8,0624(5)	481,32(2) 487,29(3)	1,24	8,90	1,66	1,43	86
Tb ₂ Ni ₁₆ Li _{0,4} Mg _{0,6} Tb ₂ Ni ₁₆ Li _{0,4} Mg _{0,6} H _x	8,312(2) 8,344(1)	8,0286(3) 8,051(2)	480,32(2) 485,51(1)	1,08	9,15	1,60	1,46	91,5
Tb ₂ Ni _{15,6} Li _{0,6} Mg _{0,8} Tb ₂ Ni _{15,6} Li _{0,6} Mg _{0,8} H _x	8,313(4) 8,348(5)	8,0384(4) 8,0593(6)	481,08(4) 486,49(6)	1,12	9,50	1,58	1,50	95
Tb ₂ Ni _{15,5} Mg _{0,5} *Tb ₂ Ni _{15,5} Mg _{0,5} H _x	8,335(1) 8,380(1)	8,063(2) 8,083(2)	485,21(1) 491,71(1)	1,34	7,65	1,49	1,37 (1,14)	76,3
Tb ₂ Ni ₁₆ Al Tb ₂ Ni ₁₆ AlH _x	8,367(4) 8,425(2)	7,9965(6) 8,037(2)	484,89(5) 494,01(2)	1,88	7,00	1,61	1,09	67,8
Tb ₂ Ni ₁₆ Ge Tb ₂ Ni ₁₆ GeH _x	8,332(7) 8,383(8)	8,0395(9) 8,0694(9)	483,39(7) 491,17(7)	1,61	6,10	1,66	1,05	63,1
Tb ₂ Ni ₁₆ Sn *Tb ₂ Ni ₁₆ SnH _x	8,356(2) 8,380(2)	8,126(4) 8,143(3)	491,41(3) 495,2(12)	0,77	5,70	1,20	0,76 (0,63)	52,5
Tb ₂ Ni _{15,8} Sb _{1,2} Tb ₂ Ni _{15,8} Sb _{1,2} H _x	8,389(4) 8,438(6)	8,0907(6) 8,142(1)	493,14(4) 502,09(7)	1,81	7,60	1,64	1,24	75,5
Tb ₂ Ni _{16,2} Bi _{0,8} Tb ₂ Ni _{16,2} Bi _{0,8} H _x	8,343(9) 8,388(1)	8,052(1) 8,056(1)	485,41(1) 491,01(1)	1,15	7,75	1,83	1,46	79,8
Tb ₂ Ni ₁₂ Co ₅ Tb ₂ Ni ₁₂ Co ₅ H _x	8,347(7) 8,374(2)	8,041(1) 8,077(3)	485,21(9) 490,51(2)	1,08	6,00	1,65	0,98	59,5

*-wyniki przy zastosowaniu prądu ładowania 8 mAh zostały opublikowane w pracach [123,124], wartości podane w nawiasach

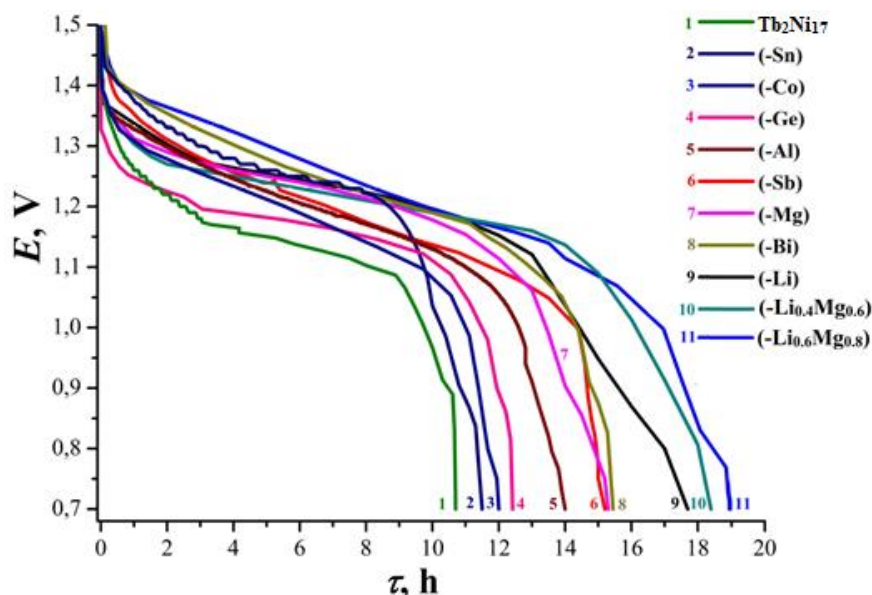
*Q*³⁰-pojemność rozładowania w 30 cyklu

Wykonano analizę jakościową oraz morfologii powierzchni badanych materiałów przed i po przeprowadzeniu badań elektrochemicznych. Do badań zastosowano mikroskop elektronowy REMMA 102-02 .

Analiza fazowa potwierdziła istnienie zakładanych faz, opartych na typie strukturalnym $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ o strukturze heksagonalnej, co jednoznacznie udowodniły badania EDS. Jak można było się spodziewać wraz ze zwiększaniem się promienia atomowego pierwiastka, który został użyty jako podstawnik dochodzi do powiększania się komórki elementarnej.

Badania elektrochemiczne zostały przeprowadzone dla 30-50 cykli ładowania - rozładowania. Dla wszystkich badanych próbek zaobserwowano wzrost objętości komórki elementarnej, co jest związane z absorpcją wodoru. Wyznaczone stałe sieciowe dla badanych stopów przed nawodorowaniem i wodorków zestawiono w Tabeli 40.

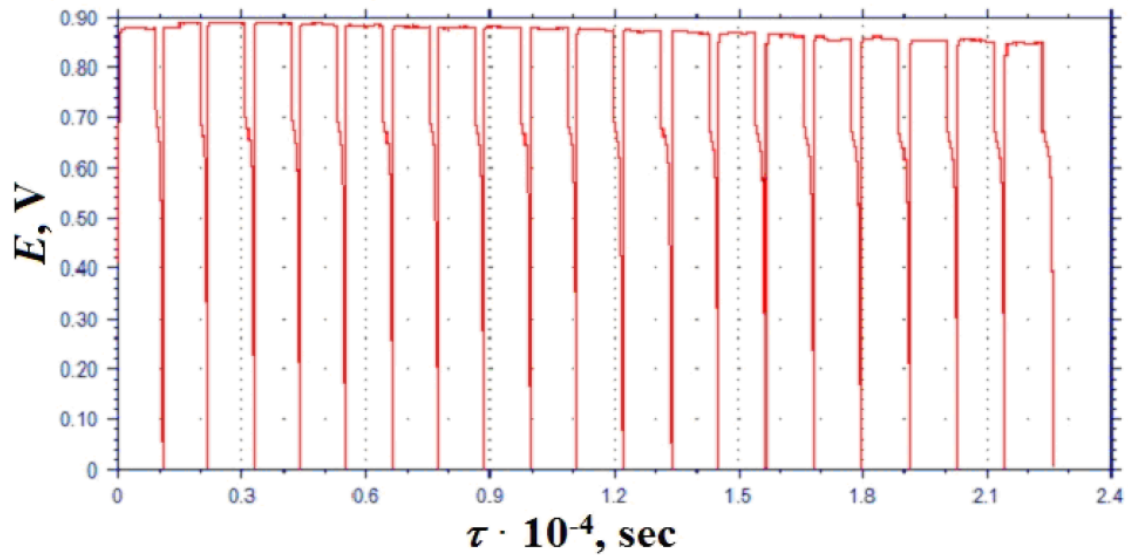
Na podstawie badań elektrochemicznych jednoznacznie można stwierdzić, iż najdłuższy czas rozładowania uzyskano dla stopów zawierających lit oraz lit i magnez (Rys. 67).



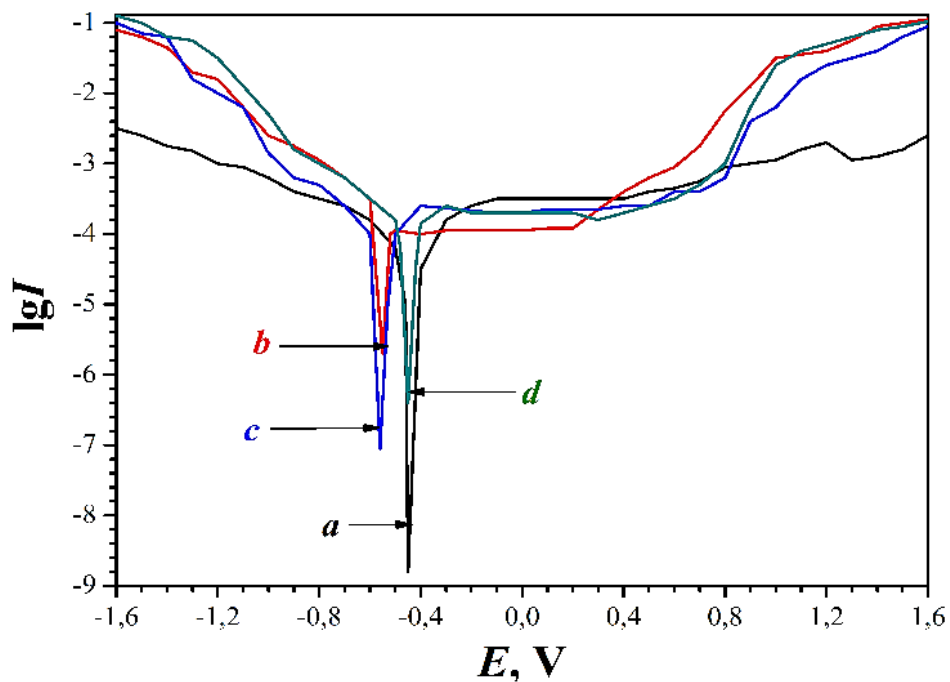
Rys. 67. Krzywe rozładowania dla materiałów anodowych na bazie $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ oraz $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Li}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}, \text{Li}_{0,6}\text{Mg}_{0,8}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Co}$) (prąd rozładowania wynosił 0,5mA) [127]

Przeprowadzono także badania chronopotencjometryczne oraz cyklicznej woltamperometrii za pomocą celki SWAGELOK w systemie trójelektrodowym.

Przykładowe wyniki przedstawiono na Rys. 68. i 69. Stopy zawierające największe ilości litu oraz magnezu (tj. $Tb_2Ni_{16}Li_{0,4}Mg_{0,6}$, $Tb_2Ni_{15,6}Li_{0,6}Mg_{0,8}$) cechowały się bardzo dobrą stabilnością pracy w porównaniu z pozostałymi.



Rys. 68. Krzywa chronopotencjometryczna dla stopu $Tb_2Ni_{16}Li_{0,4}Mg_{0,6}$ [127]



Rys. 69. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla stopów:
a) $Tb_2Ni_{16}Li_{0,4}Mg_{0,6}$ b) $Tb_2Ni_{15,6}Li_{0,6}Mg_{0,8}$ c) $Tb_2Ni_{16}Al$ oraz d) $Tb_2Ni_{12}Co_5$ [127]

Na podstawie analizy krzywych polaryzacji wyznaczono potencjały korozyjne (E_{kor}) dla poszczególnych stopów:

Stop	E_{kor} [V]
Tb ₂ Ni ₁₆ Al	-0,565
Tb ₂ Ni ₁₆ Li _{0,4} Mg _{0,6}	-0,410
Tb ₂ Ni _{15,6} Al _{0,6} Mg _{0,8}	-0,550
Tb ₂ Ni ₁₂ Co ₅	-0,420

Podsumowując można stwierdzić, iż najkorzystniejszy wpływ na ilość pochłanianego wodoru oraz właściwości elektrochemiczne ma wprowadzenie do stopów magnezu. Dodatek tego pierwiastka spowodował wzrost wydajności energetycznej z 50% (Tb₂Ni₁₇) do 91,5% (Tb₂Ni₁₆Li_{0,4}Mg_{0,6}) oraz do 95% (Tb₂Ni_{15,6}Al_{0,6}Mg_{0,8}) [127].

IV.3.2. Badania struktury oraz właściwości elektrochemicznych stopów LaT_{5-x}M_x (T = Co, Ni; M = Al, Ge, Li)

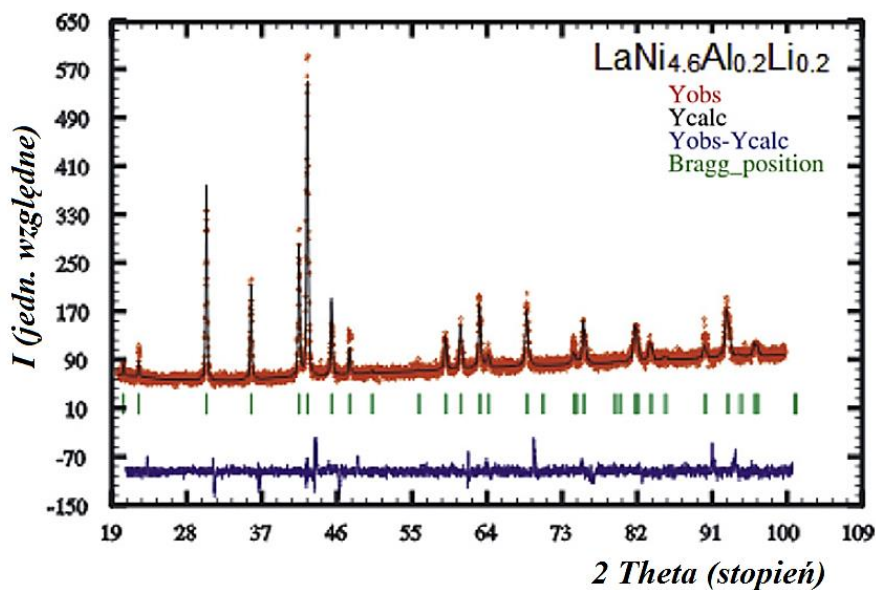
Jednymi z najszerszej poznanych związków wykorzystywanych do pochłaniania wodoru są stopy typu AB₅ lub ReT₅ (*Re* - metale ziem rzadkich *T* - metale grup przejściowych). Standardy wyznacza LaNi₅, wykazuje on bardzo dobre właściwości sorpcyjne oraz korozyjne. W związku z tym, że jest doskonale scharakteryzowany, stanowi doskonały materiał wyjściowy do badania wpływu podstawienia jednego z jego składników dodatkami innych pierwiastków [128-132]. Ponadto badania związków, w których nikiel zostanie częściowo zastąpiony sąsiadującym z nim w układzie okresowym kobaltem, może pokazać istotne różnice we właściwościach elektrochemicznych i sorpcyjnych tych stopów.

W ramach badań [103] dokonano syntezy czternastu stopów na bazie LaNi₅ oraz LaCo₅, w których atom Ni oraz Co częściowo podstawiono Al lub Ge oraz Li (w różnych proporcjach). Struktura otrzymanych stopów została zbadana za pomocą dyfraktometrii proszkowej (aparat URD-6, lampa Cu). Skład próbek

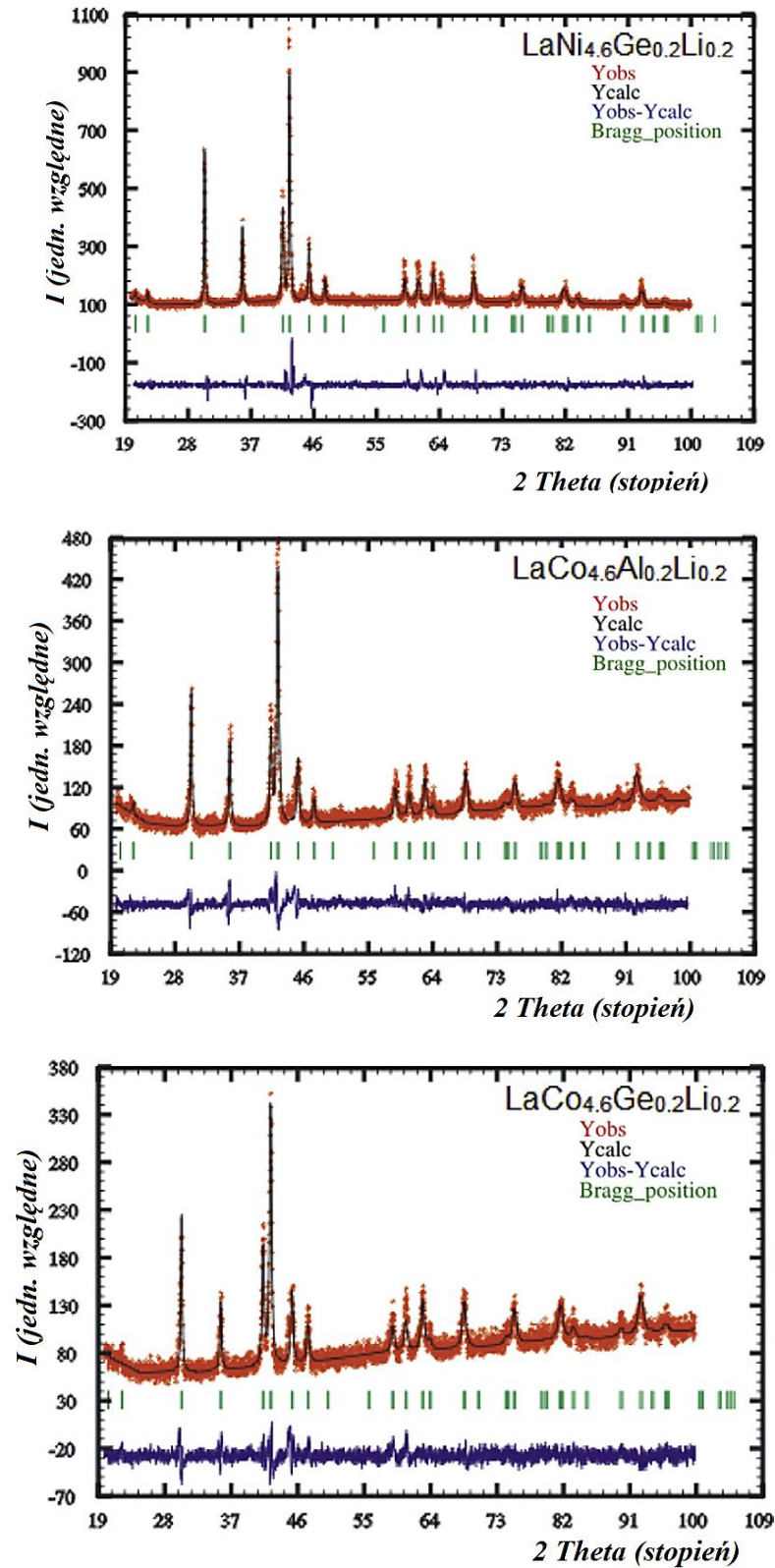
wraz z wyznaczonymi parametrami sieci (analiza Rietvelda) zostały przedstawione w Tabeli 40. zaś dyfraktogramy dla wybranych związków na Rys. 70, 71.

Tabela 39. Składy otrzymanych próbek wraz z parametrami sieci i objętościami komórek elementarnych [103]

Skład	Typ strukturalny/ Symbol Pearsona	Parametry sieci		
		a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
LaCo ₅	CaCu ₅ , hP6	5,1093 (3)	3,9664 (2)	89,67 (1)
LaCo _{4.6} Al _{0.4}	CaCu ₅ , hP6	5,1102 (2)	3,9743 (1)	89,88 (1)
LaCo _{4.6} Al _{0.3} Li _{0.1}	CaCu ₅ , hP6	5,1107 (3)	3,9748 (2)	89,91 (1)
LaCo _{4.6} Al _{0.2} Li _{0.2}	CaCu ₅ , hP6	5,1112 (3)	3,9752 (2)	89,94 (1)
LaCo _{4.6} Ge _{0.4}	CaCu ₅ , hP6	5,1097 (1)	3,9692 (1)	89,75 (1)
LaCo _{4.6} Ge _{0.3} Li _{0.1}	CaCu ₅ , hP6	5,1102 (2)	3,9697 (2)	89,78 (1)
LaCo _{4.6} Ge _{0.2} Li _{0.2}	CaCu ₅ , hP6	5,1106 (2)	3,9703 (1)	89,80 (1)
LaNi ₅	CaCu ₅ , hP6	5,0201 (3)	3,9820 (2)	86,91 (1)
LaNi _{4.6} Al _{0.4}	CaCu ₅ , hP6	5,0314 (2)	4,0032 (2)	87,76 (1)
LaNi _{4.6} Al _{0.3} Li _{0.1}	CaCu ₅ , hP6	5,0319 (4)	4,0039 (3)	87,80 (2)
LaNi _{4.6} Al _{0.2} Li _{0.2}	CaCu ₅ , hP6	5,0324 (5)	4,0043 (4)	87,82 (2)
LaNi _{4.6} Ge _{0.4}	CaCu ₅ , hP6	5,0306 (2)	3,9979 (2)	87,62 (1)
LaNi _{4.6} Ge _{0.3} Li _{0.1}	CaCu ₅ , hP6	5,0316 (3)	4,0006 (3)	87,71 (1)
LaNi _{4.6} Ge _{0.2} Li _{0.2}	CaCu ₅ , hP6	5,0321 (3)	4,0013 (2)	87,75 (1)

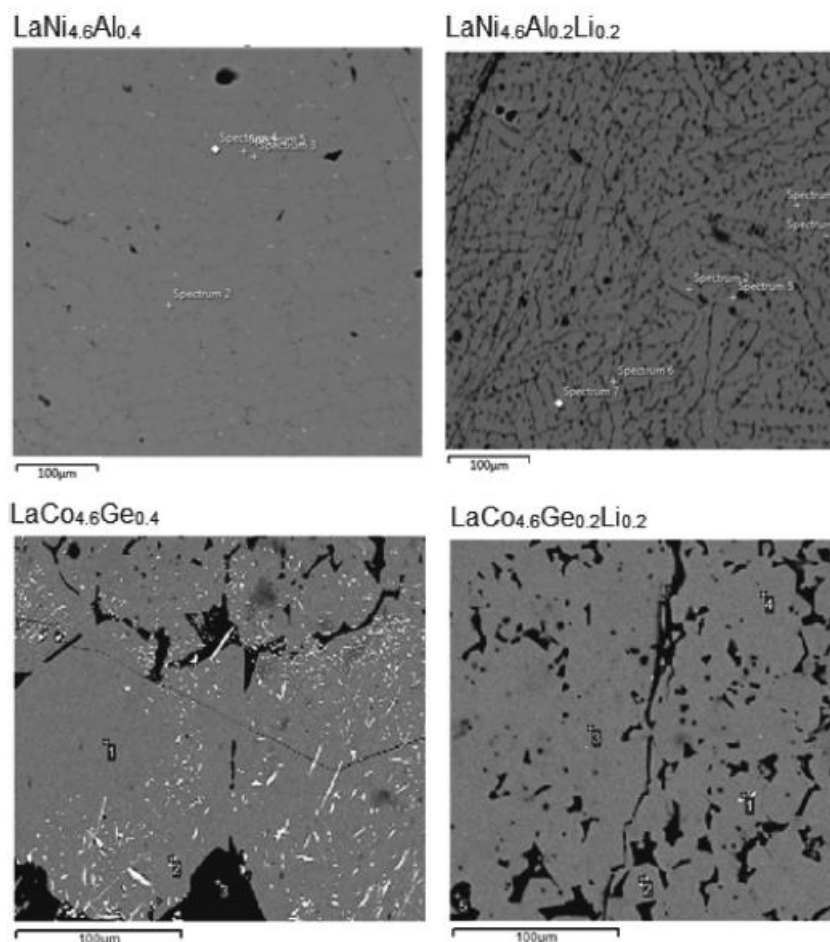


Rys. 70. Dyfraktogramy eksperymentalne (czerwone), wyliczone (czarne) oraz różnicowe (niebieskie) dla stopów LaNi_{4.6}Al_{0.2}Li_{0.2} [103]



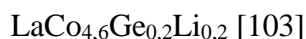
Rys. 71. Dyfraktogramy eksperymentalne (czerwone), wyliczone (czarne) oraz różnicowe (niebieskie) dla stopów: $\text{LaNi}_{4.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$, $\text{LaCo}_{4.6}\text{Al}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$ oraz $\text{LaCo}_{4.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$ [103]

Dodatkowo każdy ze stopów zostały poddany analizie składu oraz faz za pomocą mikroskopu elektronowego (TESCAN) wraz z przystawką EDS. Rentgenowska metoda EDS nie pozwala na detekcję litu w próbkach, dlatego też zastosowano badania za pomocą płomieniowej spektrometrii atomowej (Flapho-4). Na Rys. 72 przedstawiono zdjęcia z mikroskopu elektronowego dla czterech próbek.

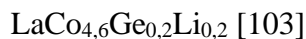


Rys.72. Obrazy mikroskopowe stopów $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$, $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$; $\text{LaCo}_{4.6}\text{Ge}_{0.4}$ oraz $\text{LaCo}_{4.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$ [103]

Dla jednego ze stopów ($\text{LaCo}_{4.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$) wybrano pojedynczy kryształ, który został zmierzony za pomocą dyfraktometru monokrystalicznego Xcalibur Oxford Diffraction z detektorem CCD (monochromator grafitowy, Lampa $\text{Mo K}\alpha$). Struktura została rozwiązana z pomocą metod bezpośrednich i udokładniona za pomocą pakietu programów SHELX-97 [133]. Uzyskane dane krystalograficzne zostały przedstawione w Tabeli 41, zaś współrzędne atomów w Tabeli 42.

Tabela 40. Dane krystalograficzne oraz eksperymentalne dla fazy

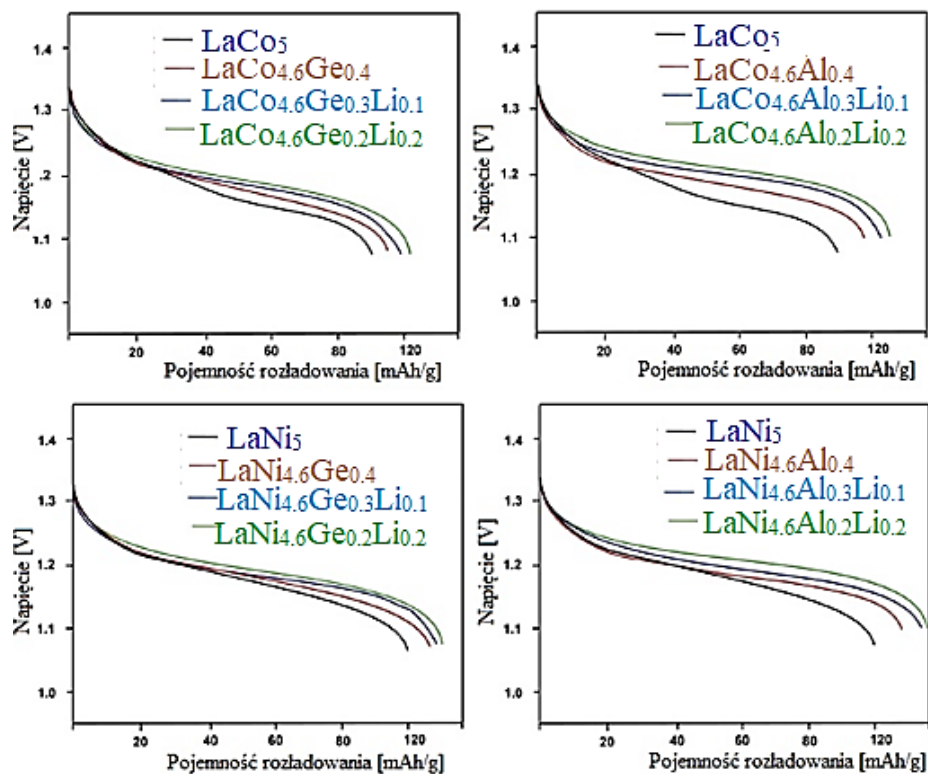
Parametr	LaCo _{4,6} Ge _{0,2} Li _{0,2}
Układ krystalograficzny	Heksagonalny
Typ strukturalny	CaCu ₅
Grupa przestrzenna	<i>P6/mmm</i> (nr. 191)
Symbol Pearsona	hP6
Metoda pomiaru	Monokrystaliczna
Wymiary komórki elementarnej:	
<i>a</i> [Å]	5,1106 (2)
<i>c</i> [Å]	3,9703 (1)
<i>V</i> [Å ³]	89,80 (1)
Gęstość wyliczona [g·cm ⁻³]	8,110
Gęstość zmierzona [g·cm ⁻³]	8,10 (2)
Liczba Refleksów	1123
Liczba refleksów niezależnych	73 (R=0,078)
Refleksy gdzie I>2σ (I)	72 (R _σ =0,032)
Wskaźniki rozbieżności	R ₁ =0,0394
	wR ₂ =0,0935

Tabela 41. Położenie atomów oraz drgania termiczne atomów dla kryształu stopu

Atom	Wyck. Pozycja	x	y	z	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}	Obsadzenie
La1	<i>1a</i>	0	0	0	0,0092 (6)	1,00
Co2	<i>2c</i>	1/3	2/3	0	0,0104 (8)*	0,90 (2)
Li2	<i>2c</i>	1/3	2/3	0	0,0104 (8)*	0,10 (2)
Co3	<i>3g</i>	½	0	½	0,0121 (6)*	0,93 (1)
Ge3	<i>3g</i>	½	0	½	0,0121 (6)*	0,07 (1)
Anizotropowe drgania termiczne atomów [Å ²]						
	<i>U</i> ¹¹	<i>U</i> ²²	<i>U</i> ³³	<i>U</i> ¹²	<i>U</i> ¹³	<i>U</i> ²³
La1	0,0094 (6)	0,0094 (6)	0,0088 (8)	0,0047 (3)	0,000	0,000

**U*_{iso}- izotropowy współczynnik drgań temperaturowych

W ramach pracy [103] dokonano porównania krzywych rozładowania oraz wyznaczono pojemności rozładowania dla wszystkich stopów. Wyniki zostały przedstawione na Rys. 75.



Rys. 75. Krzywe rozładowanie dla wszystkich stopów $\text{LaT}_{5-x}(\text{M/Li}_x)$ [103]

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wszystkie próbki są jednofazowe i powstały na bazie związków LaNi_5 oraz LaCo_5 o strukturze heksagonalnej i typie strukturalnym CaCu_5 . Badania elektrochemiczne wykazały zaś, że częściowo podstawienie niklu lub kobaltu glinem ($\text{LaCo}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ i $\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$) powoduje niewielki wzrost pojemności rozładowania stopów $106\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (LaNi_5) do $128\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$) oraz z $82\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (LaCo_5) do $105\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{LaCo}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$). W przypadku dodatkowego podstawienia litem wzrost pojemności rozładowania wynosił ok. 25% w stosunku do wyjściowych stopów. Dla stopów zawierających german oraz german z litem ($\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}$, $\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,3}\text{Li}_{0,1}$, $\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, $\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}$, $\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,3}\text{Li}_{0,1}$, $\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$) wartości pojemności rozładowania były niższe niż dla stopów zawierających glin. Jednak większe niż w niepodstawionych LaNi_5 oraz LaCo_5 . Tabela 43 pokazuje wartości pojemności rozładowania dla poszczególnych stopów.

Tabela 42. Maksymalna pojemność rozładowania stopów $\text{LaT}_{5-x}(\text{M/Li}_x)$ [103]

Skład	Pojemność rozładowania [mAh·g⁻¹]
LaCo_5	82
$\text{LaCo}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$	105
$\text{LaCo}_{4,6}\text{Al}_{0,3}\text{Li}_{0,1}$	122
$\text{LaCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	125
$\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}$	95
$\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,3}\text{Li}_{0,1}$	112
$\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	118
LaNi_5	106
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$	128
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,3}\text{Li}_{0,1}$	135
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	138
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}$	122
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,3}\text{Li}_{0,1}$	126
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$	130

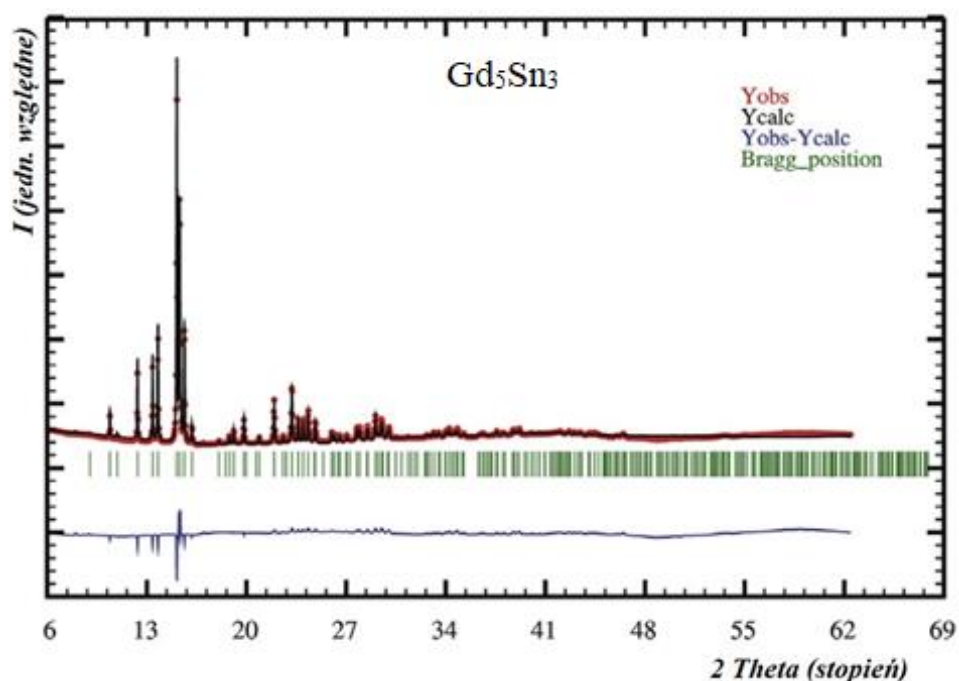
Generalnie rzecz biorąc wprowadzenie podstawników wpłynęło korzystnie zarówno na pojemność jak i stabilność pracy badanych związków oraz na wydłużenie czasu ich pracy.

IV.3.3. Charakterystyka stopów na bazie Gd_5Sn_3

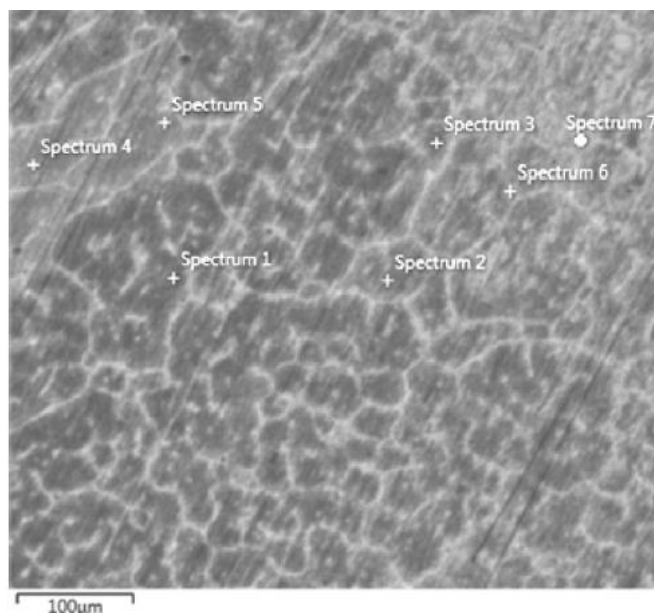
W trakcie prowadzenia badań nad stopami zawierającymi gadolin oraz cynę wraz z Profesorem Volodymyrem Pavlyukem doszliśmy do wniosku, iż warto by było sprawdzić właściwości oraz tendencję do nawodorowania stopów typu A_5B_3 . Nasz wybór padł na stop Gd_5Sn_3 , który to jak można było się spodziewać, był badany jedynie pod względem jego właściwości magnetycznych.

Pierwszym etapem było zsyntezowanie wyżej wymienionego stopu z czystych metali Gd (99% Sigma-Aldrich), Sn (99,8% Sigma-Aldrich), które zostały stopione łukiem elektrycznym w atmosferze argonu. Następnie przygotowany stop był homogenizowany w ampułach kwarcowych w 770K przez 300 godzin.

Skład otrzymanego stopu został zbadany za pomocą dyfraktometrii proszkowej (HZG-4 Cu K α) oraz przeprowadzono analizę Rietvelda za pomocą pakietu programów FullProf. Dodatkowo zostały przeprowadzone badania powierzchni stopu oraz ilościowa analiza składu za pomocą mikroskopu elektronowego (TESCAN) z przystawką EDS. Wyniki zostały przedstawione na Rys. 76. oraz 77.



Rys.76. Dyfraktogramy eksperymentalne (czerwone), wyliczone (czarne) oraz różnicowe (niebieskie) stopu Gd_5Sn_3 [134]

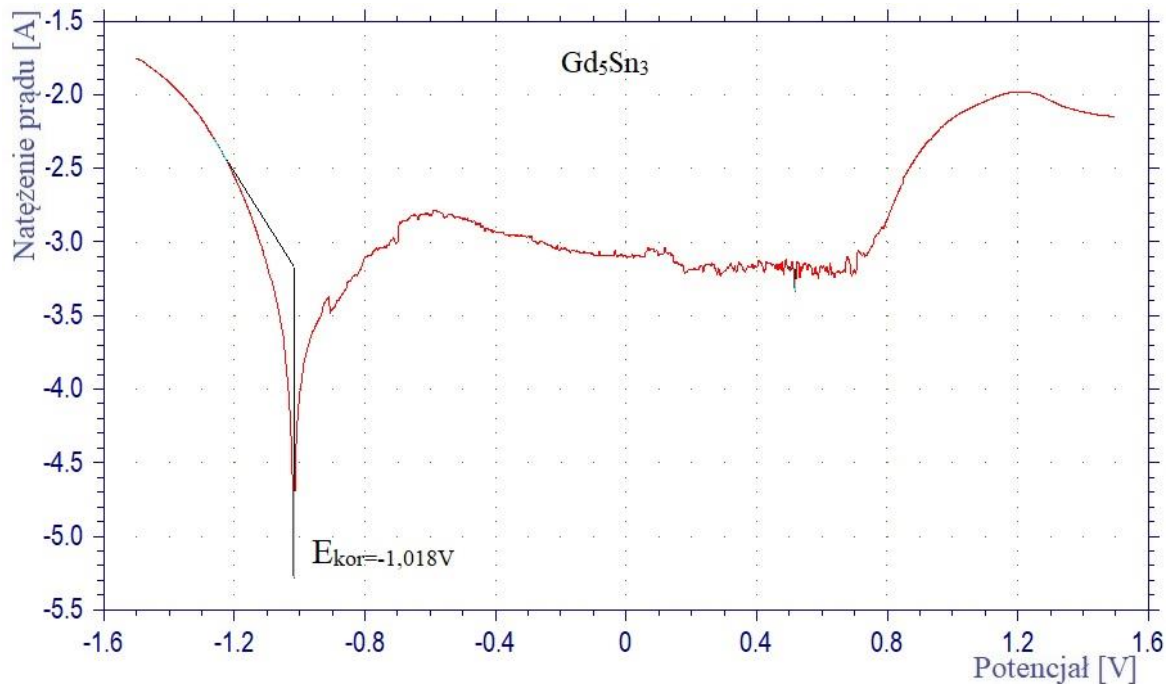


Rys.77. Obraz mikroskopowy stopu Gd_5Sn_3 , zawartość procentowa pierwiastków: 63,6% at. Gd, 36,4% at. Sn [134]

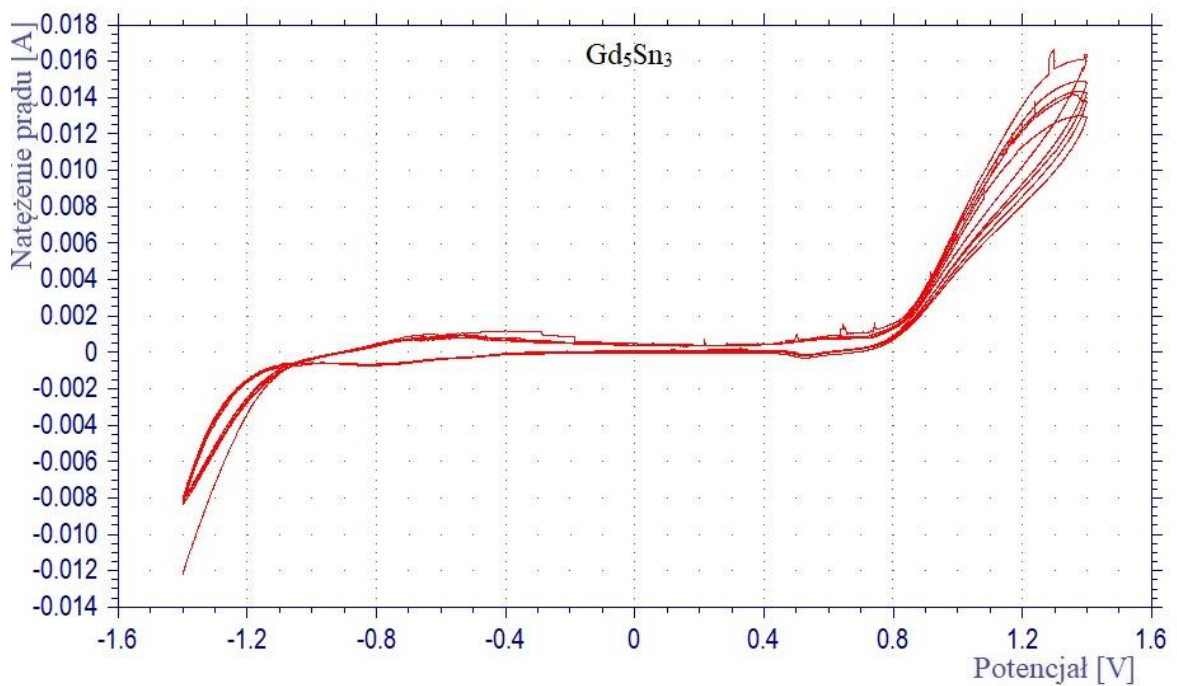
Dalszym etapem było przeprowadzenie badań elektrochemicznych za pomocą aparatu CH Instruments 600E. Wykonano potencjokinetyczne krzywe polaryzacji oraz woltamperometrii cyklicznej, w celu ogólnej charakterystyki korozyjnej nowo otrzymanych stopów. Zastosowano zakres potencjału od -1,4 do 1,4V i szybkość skanowania 0,01V/s. Analogicznie jak we wszystkich wcześniejszych próbkach, badania zostały przeprowadzone w systemie trójelektrodowym, w którym przeciwelektrodę stanowił wodorotlenek niklu (II), a elektrolitem był 6M KOH.

Rys. 78. ukazuje wyniki pomiarów w skali półlogarytmicznej dla pojedynczego cyklu. Krzywe woltamperometrii cyklicznej dla pięciu pełnych cykli przedstawia Rys. 79.

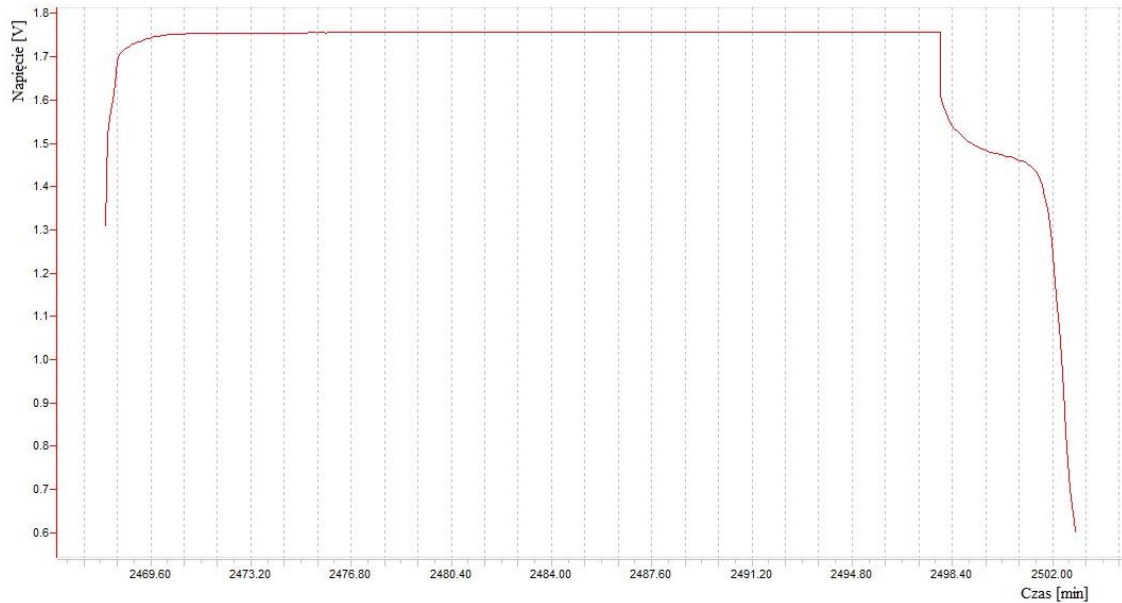
Przeprowadzono także badania chronopotencjometryczne w systemie dwuelektrodowym, w którym przeciwelektrodę stanowił wodorotlenek niklu (II), a elektrolitem był 6M KOH. Czas ładowania wynosił 30 minut, prąd ładowania 0,5mA oraz prąd rozładowania 0,1mA, liczba cykli 64. Pojedynczy cykl ładowania - rozładowania został przedstawiony na Rys. 80. Wszystkie cykle przedstawia Rys. 81.



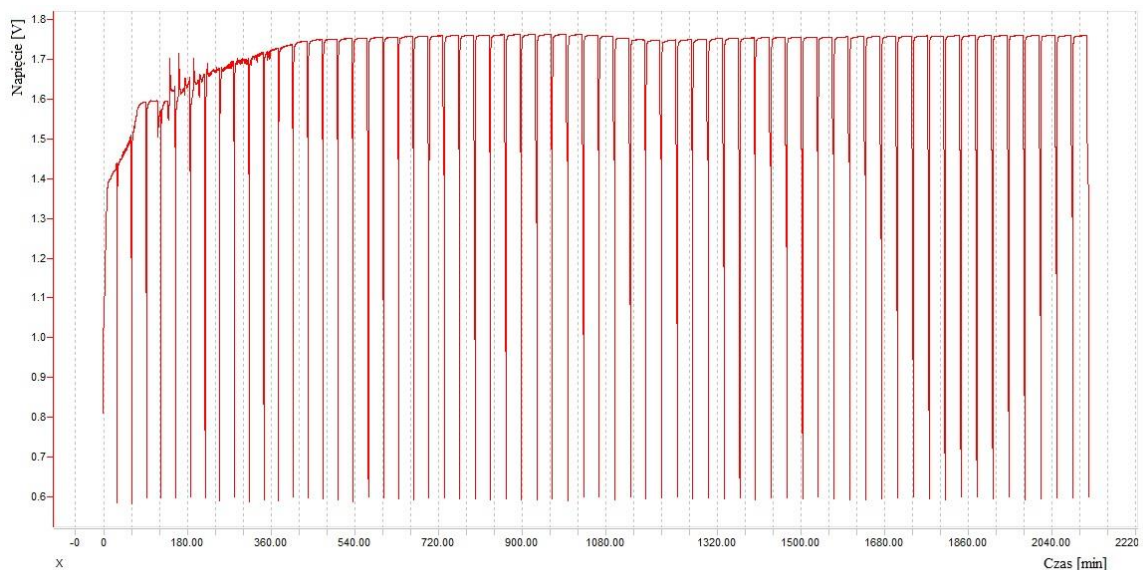
Rys. 78. Wyniki pomiarów potencjokinetycznych dla stopu Gd_5Sn_3 ,
 $E_{kor} = -1,018V$ [134]



Rys. 79. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (5 cykli) dla stopu Gd_5Sn_3



Rys. 80. Pojedynczy cykl ładowania - rozładowania stopu Gd_5Sn_3



Rys. 81. Krzywe ładowania – rozładowania (64 cykle) dla stopu Gd_5Sn_3 . Maksymalny czas rozładowania 4min 50s, pojemność rozładowania $0,016mAh \cdot g^{-1}$

Analiza rentgenowska z analizą Rietvelda pokazały, że badany stop ma strukturę heksagonalną i typ strukturalny Mn_5Si_3 , a badania mikroskopowe potwierdziły jednofazowość otrzymanej próbki (63,6% at., Gd, 36,4% at. Sn). Pomiarzy elektrochemiczne ukazały stabilność pracy ogniwa, a każdy kolejny cykl

ładowania/rozładowania powodował wzrost wydajności energetycznej, maksymalną wydajność osiągnął w dwudziestym cyklu.

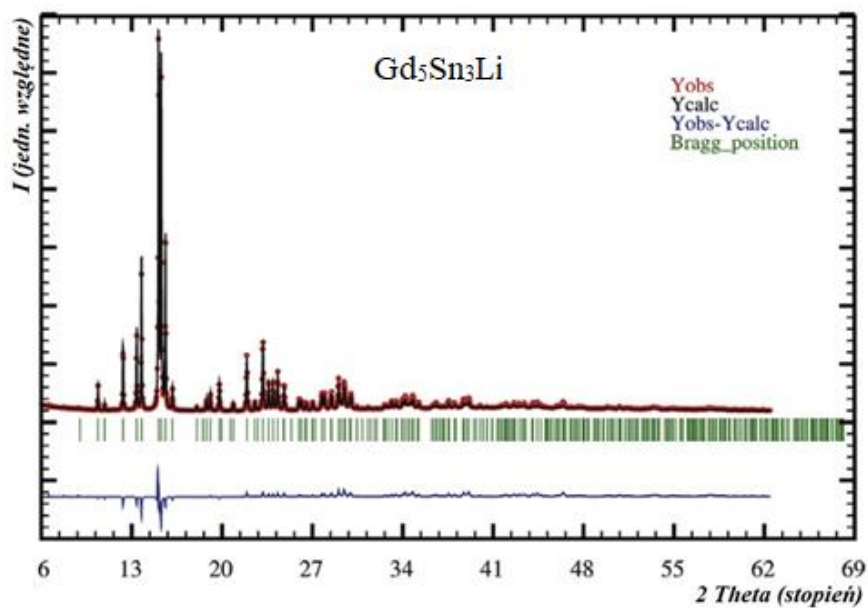
Badanie ogniwo charakteryzuje się wysoką odpornością korozyjną (potencjał korozji wynosi $-1,018\text{V}$). Pojemność rozładowania nie jest jednak imponująca i wynosi $0,016\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Warto jednak podkreślić, że czas ładowania to tylko 30 minut, i pomiary te pokazują jedynie czy badany stop pochłania wodór (nie jest to jego maksymalna pojemność).

Kolejnym pomysłem, który powstał w trakcie badań nad stopem Gd_5Sn_3 , było częściowe podstawienie cyny pierwiastkami litu lub magnezu. W związku z dużą ruchliwością jonów Mg oraz Li w strukturze krystalicznej stopów międzymetalicznych stwierdzono, iż możliwe jest domieszkowanie elektrochemiczne. Dzięki tej metodzie otrzymano nie tylko nowy stop, ale także sprawdzono czy dany stop jest potencjalnym materiałem dla baterii litowo - jonowych oraz magnezowo - jonowych.

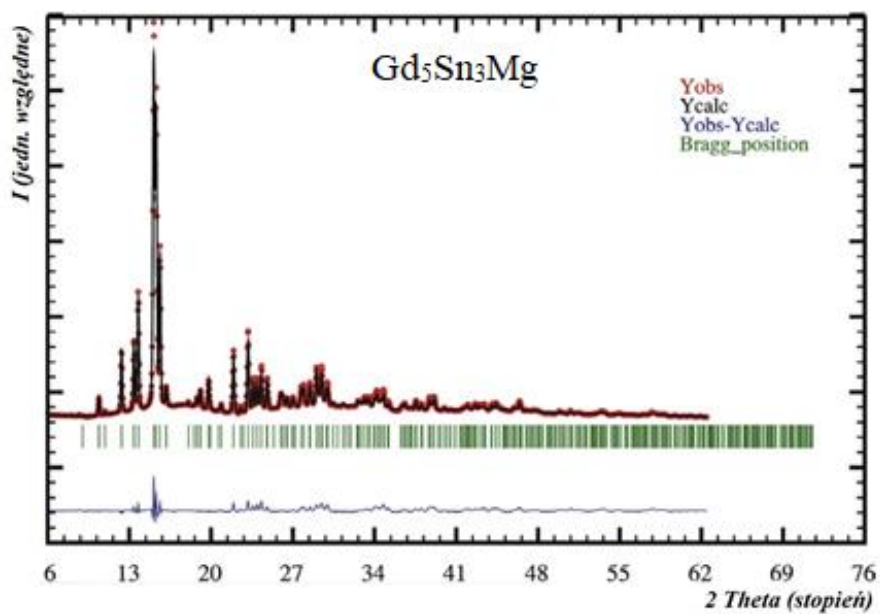
Pierwszym etapem było otrzymanie stopu Gd_5Sn_3 , a następnie jego rozdrobnienie. Przygotowane zostały krążki zawierające 80% wag. stopu (materiał aktywny), 10% wag. grafitu oraz 10% PVDF (polifluorek winylidenu). Zastosowano celkę trójelektrodową, przeciwelektrodę stanowił LiCoO_2 (litowanie) lub MgCoO_2 (magnezowanie), a elektrodą odniesienia był lit lub magnez. Elektrolit stanowiła bezwodna mieszanina węglanu etylenu z węglanem dimetylu zawierająca jony Li^+ lub Mg^{2+} , separator Celgard 2320.

Po przeprowadzonym elektrochemicznym domieszkowaniu, otrzymane stopy zostały zbadane za pomocą dyfraktometru proszkowego (HZG-4, $\text{Cu K}\alpha$) z analizą Rietvelda oraz za pomocą mikroskopu elektronowego (TESCAN) z analizą składu (EDS). Wyniki zostały przedstawione na Rys. 82-84., a skład stopów (EDS) w Tabeli 45.

Za pomocą dyfraktometru monokrystalicznego Xcalibur Oxford Diffraction z detektorem CCD (monochromator grafitowy, lampa Mo), wyznaczono także struktury otrzymanych monokryształów. Wyniki przedstawiono w Tabeli 44.



Rys. 82. Dyfraktogramy eksperymentalne (czerwone), wyliczone (czarne) oraz różnicowe (niebieskie) dla stopu Gd_5Sn_3Li



Rys.83. Dyfraktogramy eksperymentalne (czerwone), wyliczone (czarne) oraz różnicowe (niebieskie) dla stopu Gd_5Sn_3Mg [134]

Tabela 43. Wyznaczone dane krystalograficzne dla Gd_5Sn_3Li oraz Gd_5Sn_3Mg [134]

Parametr	Gd_5Sn_3Li	Gd_5Sn_3Mg
Układ krystalograficzny	Heksagonalny	Heksagonalny
Typ strukturalny	Hf_5CuSn_3	Hf_5CuSn_3
Grupa przestrzenna	$P6_3/mcm$	$P6_3/mcm$
Symbol Pearsona	hP16 + 1	hP16 + 0,8
Metoda pomiaru	Monokrystaliczna	Monokrystaliczna
Wymiary komórki elementarnej:		
a [Å]	9,0419(6)	9,0422(4)
c [Å]	6,6027(3)	6,5997(1)
V [Å ³]	467,49(5)	467,31(3)
Gęstość wyliczona [g/cm ³]	8,164	8,291
Współczynniki rozbieżności	$R_1=0,0229$	0,0213
	$wR_2=0,0694$	0,0650

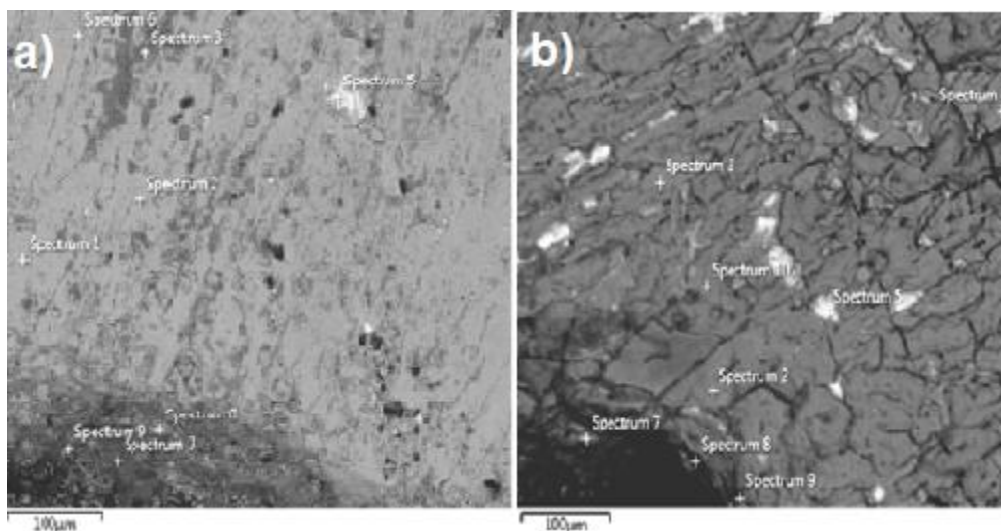
**Rys. 84.** Obrazy mikroskopowe stopów a) $Gd_5Sn_3Li_x$ oraz b) $Gd_5Sn_3Mg_x$ [134]

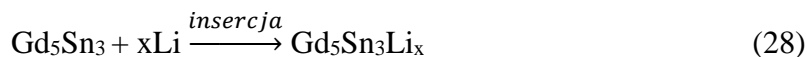
Tabela 44. Skład otrzymanych stopów (wyniki z analizy EDS) [134]

Skład	Gd ₅ Sn ₃ Li _x	Skład	Gd ₅ Sn ₃ Mg _x
Jasno szary	Gd _{60,6} Sn _{39,4} Li [*] ,	Jasno szary	Gd _{59,2} Sn _{38,0} Mg _{2,8}
Szary	Gd _{75,6} Sn _{24,4} Li [*]	Biały	Gd _{78,1} Sn _{17,2} Mg _{4,7}
Czarny	Li [*] ₄ Sn	czarny	Mg _{65,9} Sn _{34,1}

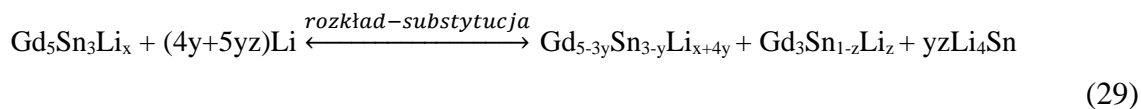
Otrzymane wyniki pokazują, że w procesie elektrochemicznego domieszkowania zostały otrzymane oczekiwane związki Gd₅Sn₃Li_x oraz Gd₅Sn₃Mg_x. Potwierdzają to zarówno badania rentgenowskie proszkowe jak i monokrystaliczne. Obydwa związki krystalizują w układzie heksagonalnym i typie strukturalnym Hf₅CuSn₃. Atomy Gd zlokalizowane są w pozycjach 4*d* oraz 6*g*, atomy Sn w pozycji 6*g*, zaś atomy Mg oraz Li częściowo obsadzają pozycję 2*b*. Atomy Mg oraz Li ulegają insercji w luki oktaedryczne. W początkowym etapie podstawienia dochodzi do powstawania fazy Gd₅Sn₃Li_x oraz Gd₅Sn₃Mg_x. W dalszym etapie dochodzi do rozkładu tych faz, poniższy schemat przedstawia zachodzące reakcje.

Litowanie:

I.

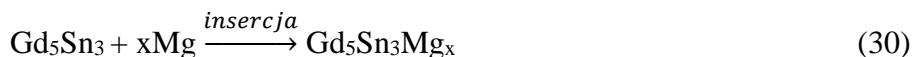


II.

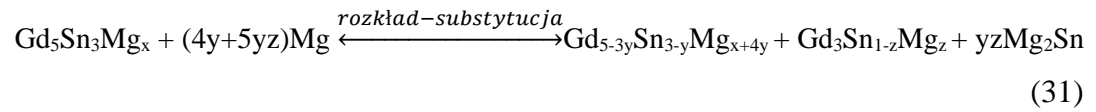


Magnezowanie:

I.



II.



Pozostałe przeprowadzone badania i ich wyniki nie są istotne dla niniejszej pracy więc zostały pominięte. Całość przedstawiono w publikacji Lithiation and magnesian of R_5Sn_3 (R=Y and Gd) alloys [134].

V. Dyskusja wyników

V.1. Stopy układu Sm-Co-M, (M=Li, Mg, Al, Si, Sn)

Analiza fazowa stopów przeprowadzona na podstawie wyników dyfraktometrii proszkowej oraz mikroskopii elektronowej z przystawką EDS wykazała, że wszystkie zsyntezowane związki zawierają fazę A_2B_{17} krystalizującą w typie strukturalnym Th_2Zn_{17} . Stopy Sm_2Co_{17} , $Sm_2Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y$, $Sm_2Co_{17-(x+y)}Sn_xLi_y$, $Sm_2Co_{17-(x+y)}Si_xLi_y$, $Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$ zawierały dodatkową fazę AB_5 - typ strukturalny $CaCu_5$. Zaobserwowano także wzrost wymiarów komórki elementarnej wraz ze zwiększaniem się promienia atomowego podstawianego pierwiastka ($r_{Si} = 1,18\text{\AA}$, $r_{Al} = 1,43\text{\AA}$, $r_{Li} = 1,52\text{\AA}$, $r_{Mg} = 1,60\text{\AA}$, $r_{Sn} = 1,62\text{\AA}$). W otrzymanych stopach największy stopień podstawienia wykazywały: glin (max. 5,1% at.), cyna (max. 6,1% at.) oraz krzem (max. 4,1% at.).

Przeprowadzone badania elektrochemiczne pokazują, że częściowe podstawienie kobaltu pierwiastkami cyny i litu oraz glinu i litu w niewielkim stopniu wpływa na wzrost potencjałów korozyjnych. Istotny efekt wywołuje wprowadzenie do struktury stopu – krzemu ($Sm_2Co_{17-(x+y)}Si_xLi_y$ $E_{kor} = -0,439V$), magnezu z litem ($Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$ $E_{kor} = -0,197V$) oraz magnezu ($Sm_2Co_{(17-2x)}Mg_{2x}$ $E_{kor} = -0,362V$), powodując wzrost wartości E_{kor} w stosunku do niepodstawionego związku Sm_2Co_{17} $E_{kor} = -0,668V$. Wyniki pomiarów voltamperometrii cyklicznej wykazały pełną odwracalność zachodzących procesów elektrodowych i pełną stabilność pracy w całym zakresie potencjału. Elektrochemiczne nawodorowanie ($NiOOH||Sm-Co-M$) wskazuje, że najkorzystniejszy efekt wywołuje wprowadzenie glinu z litem, powodując trzykrotny wzrost pojemności rozładowania ogniwa z $0,058\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (Sm_2Co_{17}) do $0,181\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($Sm_2Co_{17-(x+y)}Al_xLi_y$). Zbliżony efekt daje wprowadzenie magnezu z litem, stop $Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$ charakteryzował się pojemnością rozładowania $0,141\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (3-krotnie większa w stosunku do Sm_2Co_{17}), zaś $Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$ Mg:Li 1:1 uzyskał wartość $0,162\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Pozostałe związki zawierające Mg lub Mg z Li ($Sm_2Co_{(17-2x)}Mg_{2x}$, $Sm_2Co_{(17-x)}Mg_x$, $Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_{1x}Li_y$ Mg:Li 1,5:0,5, $Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_{0x}Li_y$ Mg:Li 0,5:1,5) nie wykazywały już tak dużej poprawy właściwości. Sytuacja ta wymaga dalszych badań. Dodatkowych wyjaśnień dostarczają badania impedancji. Stopy, których pojemność rozładowania była największa

tj. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$ Mg;Li 1:1 mają także najniższy opór R_s . Wskazuje to zatem, że częściowe podstawienie kobaltu pierwiastkami Li, Mg, Al, doprowadziło do zmniejszenia oporu na powierzchni stopów, skutkując tym samym łatwiejszym przepływem prądu przez stop i wzrostem ilości pochłanianego wodoru.

V.2. Stopy układu Gd-Co-M, (M = Li, Mg, Al, Si, Sn)

W ramach pracy dokonano syntezy dwunastu stopów z układu Gd-Co-M, gdzie M = Li, Mg, Al, Si, Sn. Analiza fazowa oraz ilościowa wykazała, że sześć stopów

tj. $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, $\text{GdCo}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, $\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, $\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, $\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,4}$, GdCo_5 zawiera fazę AB_5 krystalizującą w typie strukturalnym CaCu_5 oraz sześć stopów tj. $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Li}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Al}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Si}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Sn}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Mg}_{0,4}$, $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Mg}_{0,8}$ zawiera fazę A_2B_{17} typ strukturalny $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.

Podobnie jak w przypadku stopów zawierających samary w najmniejszym stopniu ulega podstawieniu Mg maksymalnie 0,9% at., w największym zaś cyna (7,8% at.) Wyznaczone potencjały korozyjne pokazują, że jedynie wprowadzenie cyny do stopów typu AB_5 spowodowało wzrost E_{kor} do -0,388V $\text{GdCo}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ w stosunku do niedomieszkowanego GdCo_5 $E_{\text{kor}}=-0,623\text{V}$. Największą pojemnością rozładowania charakteryzowały się stopy $\text{GdCo}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ oraz stop $\text{GdCo}_{4,6}\text{Si}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, osiągając odpowiednio $0,125 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ oraz $102 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (30% wzrost pojemności, GdCo_5 $0,090\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Podstawienie magnezem ($\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,4}$) oraz magnezem z litem ($\text{GdCo}_{4,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$) spowodowało spadek pojemności rozładowania o ponad 50% oraz 30%. W przypadku związków typu A_2B_{17} wartości te okazały się dużo niższe niż dla stopów AB_5 , największą pojemność posiadały $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Al}_{0,4}$ $0,061\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ oraz $\text{Gd}_2\text{Co}_{16,6}\text{Si}_{0,4}$ $0,60\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

W przypadku stopów zawierających gadolin okazało się, że do pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej trzeba zastosować dwa rodzaje modułów Randlesa. Jeden zawierający element Warburga oraz drugi bez tego modułu. Podobnie jak w przypadku stopów zawierających samary spadek wartości oporności R_s oraz R_{ct} był powiązany ze wzrostem pojemności rozładowania (stopy AB_5). Jednak

w przypadku typu A_2B_{17} zmiany wartości oporności związanej z powierzchnią stopu nie mają wpływu na pojemność stopów. Zależności te wymagają zatem dokładniejszych badań.

V.3. Stopy na bazie R_2M_{17} , RT_5 oraz R_5Sn_3

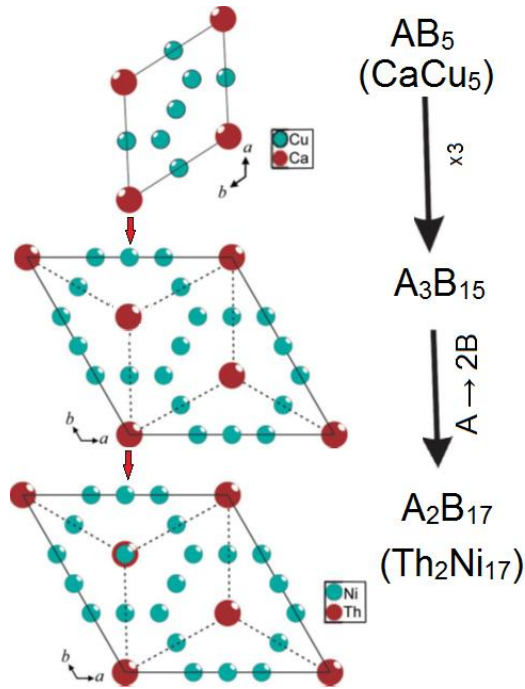
Badania związków Tb_2Ni_{17} zawierających dodatki Li, Mg, Al, Ge, Sn, Sb, Bi oraz Co dostarczają dodatkowych informacji na temat pochłaniania wodoru przez fazę A_2B_{17} . Badania elektrochemiczne tych stopów potwierdzają, że korzystny wpływ na ilość pochłanianego wodoru ma domieszkowanie Al oraz Li. Jednakże w przypadku podstawienia magnezem ($Tb_2Ni_{16}Li_{0.4}Mg_{0.6}$) oraz magnezem z litem ($Tb_2Ni_{15.6}Li_{0.6}Mg_{0.8}$) wartość pojemności rozładowania zwiększyła się o ok. 30-40%. Warto jednak zauważyć, że ilość Mg, który uległ podstawieniu była znacznie większa, niż w przypadku stopów Sm-Co-M oraz Gd-Co-M. Wartości potencjałów korozyjnych także ulegają zwiększeniu, a wszystkie stopy wykazują stabilność pracy w całym zakresie potencjałów.

Związki typu RT_5 w przypadku $LaCo_5$ oraz $LaNi_5$ domieszkowane Al oraz Li także potwierdzają, iż wprowadzenie tych podstawników powoduje wzrost ilości pochłanianego wodoru (pojemność rozładowania: $LaCo_5$ $82\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $LaCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$ $125\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $LaNi_5$ $106\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $LaNi_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$ $138\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

Podjęto także próby badania ilości pochłanianego wodoru w Gd_5Sn_3 . Wykazały jednak, że pojemność rozładowania tego stopu jest bardzo mała i wynosi $0,016\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (przy 30 minutowym ładowaniu prądem równym $0,5\text{mA}$).

V.4. Osobliwości strukturalne faz AB_5 , A_2B_{17} oraz A_5B_3

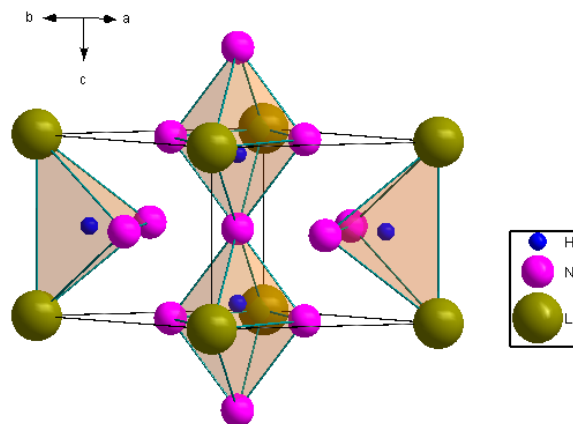
Związki AB_5 oraz A_2B_{17} , które krystalizują w heksagonalnych typach strukturalnych, odpowiednio $CaCu_5$ oraz Th_2Ni_{17} , są między sobą bardzo ściśle powiązane. Jeżeli strukturę AB_5 powtórzymy trzykrotnie to otrzymamy strukturę hipotetyczną A_3B_{15} . Następnie, zamieniając jeden atom A (atom o większym promieniu atomowym) na dwa atomy B (atom o mniejszym promieniu atomowym) otrzymamy strukturę A_2B_{17} , czyli typ Th_2Ni_{17} (Rys. 85.).



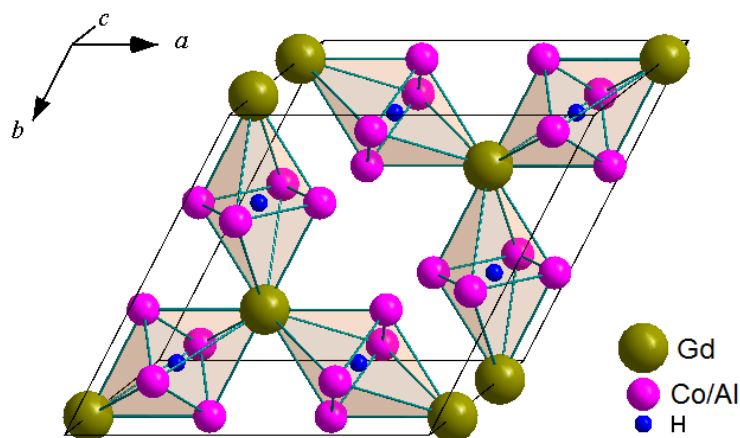
Rys. 85. Podobieństwa typów strukturalnych AB_5 oraz A_2B_{17} [135]

Dla struktury AB_5 w trakcie nawodorowania atomy wodoru wypełniają częściowo luki tetraedryczne i oktaedryczne, które pokazano na Rys. 86. Maksymalna zawartość wodoru w $LaNi_5$ wynosi 6 atomów ($LaNi_5H_6$).

Dla struktury A_2B_{17} (typ Th_2Ni_{17}) charakterystyczną cechą jest wypełnianie tylko luk oktaedrycznych przez atomy wodoru. Dlatego, że tetraedryczne luki mają za małą objętość dla insercji wodoru (Rys. 87.).



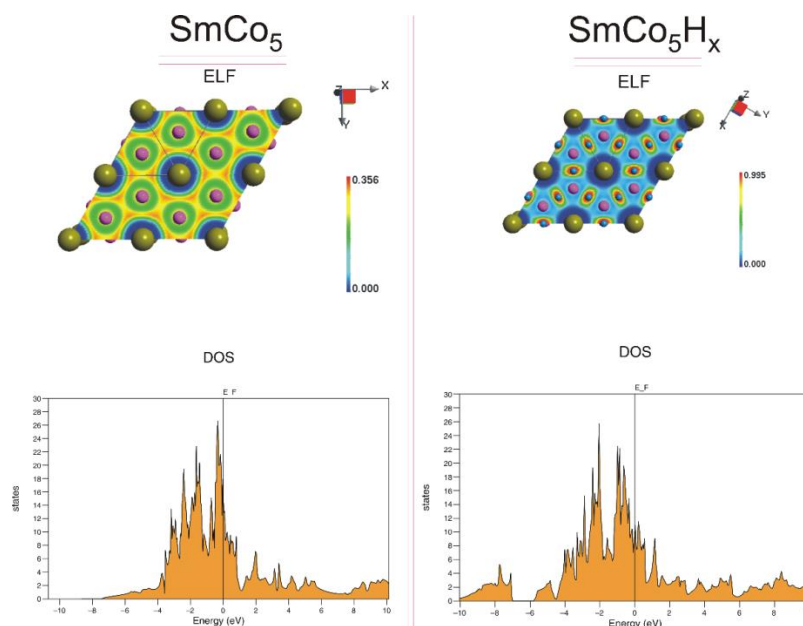
Rys. 86. Wypełnienie wodorem luk tetraedrycznych i oktaedrycznych w strukturze $LaNi_5H_x$ [135]



Rys. 87. Wypełnienie wodorem luk oktaedrycznych w strukturze $Gd_2Co_{17-x}Al_xH_5$ [135]

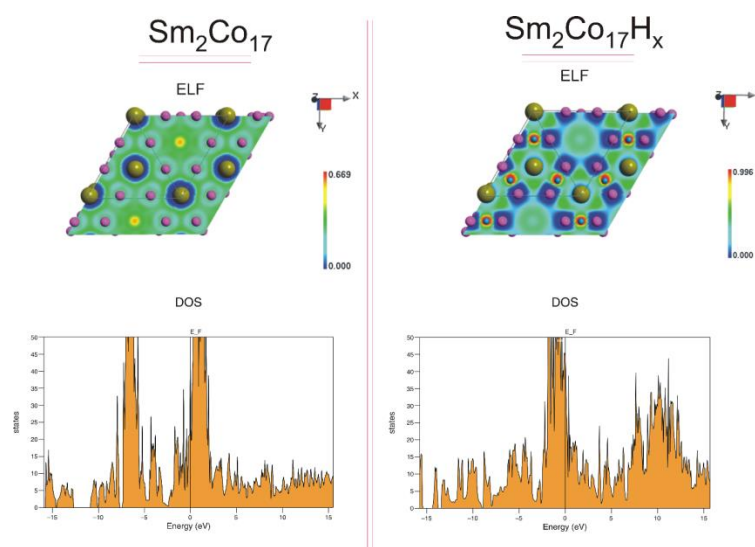
Obliczenia struktur elektronowych związków międzymetalicznych na przykładzie $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} oraz ich wodorków $SmCo_5H_x$ i $Sm_2Co_{17}H_x$ przeprowadzono za pomocą pakietu programów TB-LMTO-ASA. W strukturze $SmCo_5$ (Rys. 88.) zielona barwa wokół atomów kobaltu świadczy o dużym stopniu delokalizacji elektronów. Insercja atomów wodoru powoduje znaczną redystrybucję gęstości elektronowej

w wyniku jej przesunięcia do atomów wodoru. Również obserwuje się przesunięcie maksimów gęstości stanów elektronowych od poziomu Fermiego w stronę mniejszych energii w obszarze walencyjnym. Jednak znaczna gęstość stanów elektronowych (DOS) w granicach poziomu Fermiego świadczy, że w obu fazach przeważa wiązanie metaliczne.



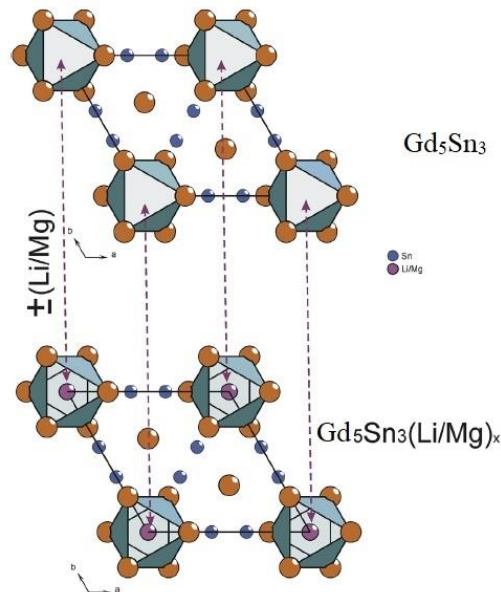
Rys. 88. Rozkład funkcji lokalizacji elektronów (ELF) oraz gęstość stanów elektronowych strukturach związku SmCo_5 oraz wodorku SmCo_5H_x [135]

Podobne zachowanie obserwuje się dla związku $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ oraz wodorku $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{H}_x$ (Rys. 89.). Insercja atomów wodoru powoduje przesunięcia gęstości elektronowej od atomów kobaltu do atomów wodoru. Dystrybucja gęstości stanów elektronowych w obu fazach tj. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ oraz wodorku $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{H}_x$ świadczy o metalicznym charakterze wiązań.



Rys. 89. Rozkład funkcji lokalizacji elektronów (ELF) oraz gęstość stanów elektronowych strukturach związku $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ oraz wodorku $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{H}_x$

W strukturze A_5B_3 luki oktaedryczne mają znacznie większą objętość, co umożliwia insercję znacznie większych atomów w porównaniu do wodoru, a zwłaszcza takich jak lit lub magnez. To umożliwia wykorzystanie materiałów o takiej strukturze nie tylko w ogniwach wodorkowych, ale również litowo-jonowych lub magnezowo-jonowych. Schemat insercji atomów litu i magnezu w luki oktaedryczne pokazano na Rys. 90.



Rys. 90. Insercja atomów litu i magnezu w luki oktaedryczne [135]

Całość wyników jednoznacznie pokazuje, że podstawienie faz dwuskładnikowych innymi pierwiastkami prowadzi do tworzenia stałych roztworów $AB_{5-x}M_x$, $A_2B_{17-x}M_x$ oraz $A_5B_{3-x}M_x$. Powoduje to zmiany objętości luk i w przypadku zwiększenia ich objętości wpływa korzystnie na właściwości elektrochemiczne, zwiększając insercję atomów/jonów wodoru, litu oraz magnezu.

VI. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy zsyntezowano dziesięć nowych stopów z układu Sm-Co-M oraz dwanaście z układu Gd-Co-M, gdzie $M = \text{Li, Mg, Al, Si, Sn}$. W ramach przeprowadzonych badań dokonano ich analizy fazowej i ilościowej za pomocą dyfraktometrii proszkowej oraz mikroskopu elektronowego z przystawką EDS. Wykonano także badania elektrochemiczne, wyznaczono potencjały korozyjne otrzymanych związków, zbadano ich odporność na korozję oraz stabilność pracy (woltamperometria cykliczna, chronopotencjometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna). Wybrane związki zostały poddane także badaniom pochłaniania wodoru w formie gazowej metodą Sieverta.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

Układ Sm-Co-M, gdzie $M = \text{Li, Mg, Al, Si, Sn}$

- nowo zsyntezowane związki zawierały dwie fazy $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ oraz SmCo_5 , krystalizujące w typie strukturalnym $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ oraz CaCu_5
- stopy zawierające fazę A_2B_{17} w każdym przypadku zawierały dodatek fazy AB_5
- domieszkowanie tych związków pierwiastkami Li, Mg, Al, Si, Sn powoduje wzrost stałych sieciowych zgodnie z wielkością ich promieni atomowych
- wszystkie nowo otrzymane związki wykazują dość dobrą odporność na korozję oraz wysoką stabilność pracy w całym zakresie potencjału; największy wpływ na zmianę potencjału korozyjnego materiałów ma domieszkowanie ich atomami magnezu
- wprowadzenie Al z Li, Sn z Li oraz Mg z Li spowodowało wzrost pojemności rozładowania testowanych materiałów odpowiednio o 312%, 156% oraz 243% w stosunku do niedomieszkowanego stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
- każda z otrzymanych próbek była zdolna do magazynowania wodoru w mniejszym lub większym stopniu
- domieszkowanie Al z Li, Sn z Li oraz Mg z Li powoduje spadek oporności związanej z przeniesieniem ładunku (R_{ct}) oraz spadek oporu między elektrodami (R)

- większość nowo otrzymanych stopów wykazuje lepsze właściwości elektrochemiczne w stosunku do wyjściowego stopu dwuskładnikowego
- stopy $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Al}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-(x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{(17-x+y)}\text{Mg}_x\text{Li}_y$; Mg:Li 1:1 wymagają dalszych badań, ale mogą być stosowane w ogniwach wodorkowych i magazynach wodoru
- maksymalna zawartość wodoru gazowego jaką jest w stanie pochłonąć stop $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ to 0,43% wag. w temperaturze 30°C, jednak wraz ze wzrostem temperatury dochodzi do spadku ilości pochłanianego wodoru
- wydajność desorpcji wodoru gazowego rośnie wraz ze zwiększaniem temperatury procesu, (37,2% w 30°C, 50% w temperaturze 200°C)

Układ Gd-Co-M, gdzie M = Li, Mg, Al, Si, Sn

- nowo zsyntezowane związki zawierały dwie fazy $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ oraz GdCo_5 , krystalizujące w typie strukturalnym $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ oraz CaCu_5
- wszystkie nowo otrzymane związki wykazują dość dobrą odporność na korozję oraz wysoką stabilność pracy w całym zakresie potencjału; potencjał korozyjny każdej z próbek wynosi około $-0,670\text{V} \pm 0,1\text{V}$, wyjątek stanowi stop $\text{GdCo}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$, którego potencjał korozyjny wynosi $-0,388\text{V}$
- wprowadzenie Al z Li, Sn z Li oraz Si z Li do GdCo_5 spowodowało wzrost pojemności rozładowania o odpowiednio o 1%, 38,9 % oraz 13,3% w stosunku do stopu GdCo_5
- domieszkowane stopy zawierające fazę $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ wykazują mniejszą pojemność rozładowania w stosunku do stopów opartych na fazie GdCo_5
- podobnie jak w przypadku stopów z układu Sm-Co domieszkowanie Al z Li, Sn z Li oraz Si z Li prowadziło do obniżenia wartości oporności związanej z przeniesieniem ładunku oraz oporności między elektrodami
- większość nowo otrzymanych stopów wykazuje lepsze właściwości elektrochemiczne w stosunku do wyjściowego stopu dwuskładnikowego
- każda z otrzymanych próbek była zdolna do magazynowania wodoru w mniejszym lub większym stopniu

- maksymalna zawartość wodoru gazowego zmierzona dla stopu $\text{GdCo}_{4,6}\text{Al}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ to 0,41% wag. w temperaturze 30°C, a wraz ze wzrostem temperatury dochodzi do spadku ilości pochłanianego wodoru
- kinetyka sorpcji/desorpcji wodoru gazowego oraz wydajność desorpcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury osiągając 92% w temperaturze 100°C

Stopy na bazie R_2M_{17} , RT_5 oraz R_5Sn_3

- domieszkowanie związków $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ pierwiastkami Al, Li oraz Mg powoduje wzrost pojemności rozładowania w stosunku do stopu niepodstawionego
- stopy oparte na fazie $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ wykazują zdolność do pochłaniania wodoru
- związki LaCo_5 oraz LaNi_5 domieszkowane Al oraz Li także potwierdzają, iż wprowadzenie dodatków tych pierwiastków do stopów powoduje wzrost ilości pochłanianego wodoru
- elektrochemiczne magnezowanie oraz litowanie jest doskonałą metodą do otrzymywania nowych stopów zawierających niewielkie ilości Mg oraz Li

VII. Literatura

- [1] K. Mazloomi, Ch. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges
Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16, 3024-3033
- [2] K. Suresh, K. Konda, A. Chen, Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen
spillover and storage, Materials Today, 2016, 19, 100-108
- [3] C. Bailleux, Advanced water alkaline electrolysis: a two-year running of a test plant.
International Journal of Hydrogen Energy, 1981, 6, 461-71
- [4] S. Noor, MW. Siddiqi, Energy consumption and economic growth in south Asian
countries: a co-integrated panel analysis. Proceeding of World Academic Science
Engineering and Technology, 2010, 67, 251-6
- [5] B. Raton, CRC handbook of chemistry and physics, FL: CRC Press; 2010
- [6] D. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC Press Inc, 2000
- [7] M. Ciniviz, H. Kose, Hydrogen use in internal combustion engine: a review, International
Journal of Automotive Engineering and Technologies, 2012, 1, 1-15
- [8] Gr. Astbury, A review of the properties and hazards of some alternative fuels. Process
Safety and Environmental Protection, 2008, 86, 397-414
- [9] J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles,
in Methodology and Applications, Academic Press, San Diego, London, Boston,
New York, Sydney, Tokyo. Toronto, 1999
- [10] E. Garrone, B. Bonelli, C. Ardean, Chemistry Physics Letters, 2008, 456, 68-70
- [11] S.H. Jhung, J.S. Lee, J.W. Yoon, D.P. Kim, J.S. Chang, International Journal
of Hydrogen Energy, 2007, 32, 4233-4237
- [12] Strona internetowa Amerykańskiego Departamentu Energii:
<https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>
- [13] T. Q. Hua, R. K. Ahluwalia, J. K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney,
K. Law, J. Sinha, Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems
for automotive applications, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36,
3037-3049
- [14] Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies, Module 1: Hydrogen
Properties, Palm Desert, (2001) USA: www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/
- [15] H. R. Shaw, D. R. Wones, Fugacity Coefficients for Hydrogen Gas Between 0 and
1000°C, for Pressures to 3000 Atm, American Journal of Science, 1964, 262, 918-929
- [16] Strona internetowa Amerykańskiego Departamentu Energii
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/physical-hydrogen-storage>
- [17] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, Chemical and Physical Solutions for Hydrogen
Storage, Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48, 6608-6630
- [18] S. M. Aceves, F. Espinosa-Loza, E. Ledesma-Orozco, T. O. Ross, A. H. Weisberg, T. C.
Brunner, O. Kircher, High-density automotive hydrogen storage with cryogenic
capable pressure vessels, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35,
1219-1226

- [19] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner, Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for Automotive applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 4171-4184
- [20] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal-organic Framework: a new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Materials*, 2004, 73, 3-14
- [21] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, Hydrogen storage In metal-organic Framework, *Chemical Society Reviews*, 2009, 38, 1294-1314
- [22] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. -R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H. C. Zhou, Potential applications of metal-organic Framework, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253, 3042-3066
- [23] R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, Hydrogen storage by carbon materials, *Journal of Power Sources*, 2006, 159, 781-801
- [24] R. Ma, Y. Bando, H. Zhu, T. Sato, C. Xu, D. Wu, Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature, *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124, 7672-7673
- [25] Y. Zhao, Y. Kim, A. Dillon, M. Heben, H. Zheng, Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs, *Physical Review Letters*, 2005, 94, 4-41
- [26] AC. Dillon, KM. Jones, TA. Bekkedahl, CH. Kiang, DS. Bethune, MJ. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 1997, 386, 377-379
- [27] C. Ataca, E. Akturk, S. Ciraci, H. Ustunel, High-capacity hydrogen storage by metalized graphene. *Applied Physisc Letters*, 2008, 93, 1231-1233
- [28] NK. Zhevago, VI. Glebov, Hydrogen storage in glass capillary arrays, *Energy Conversion and Management*, 2007, 48, 1554-1559
- [29] NK. Zhevago, EI. Denisov, VI. Glebov, Experimental investigations of hydrogen storage in glass capillary arrays, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 169-175
- [30] GG. Wicks, LK. Heung, RF. Schumacher, *Microspheres and micro worlds*, American Ceramic Society Bulletin, 2008, 87, 23-28
- [31] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 1994
- [32] S. Niaz, T. Manzoor, A. H. Pandith, Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50, 457-469
- [33] A. Züttel, *Materials for hydrogen storage*, *Materials today*, 2003, 34-48
- [34] Y. Fukai, Site Occupancy and Phase Stability of some Metal Hydrides, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1989, 164, 165
- [35] D.J. Westlake, A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi₅, LaNi₄Al and LaNi₄Mn, *Journal of Less Common Metals*, 1983, 91, 275-292
- [36] A. Lasia, D. Gregoire, General Model of Electrochemical Hydrogen Absorption into Metals, *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142, 10, 3393-3399
- [37] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, Third edition, McGraw-Hill, 2002

- [38] Ch. Christodoulou, G. Karagiorgis, A. Poulikkas, N. Lymberopoulos, E. Varkaraki, A review on hydrogen storage technologies, *The Cyprus Journal of Science and Technology*, 2005, vol. 4, no.3
- [39] B.V. Ratnakumar, C. Witham, R.C. Jr. Bowman, A. Hightower, B. Fultz, Electrochemical Studies on $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ Metal Hydride Alloys, *Journal of Electrochemical Society*, 1996, 143, 2578-2584
- [40] J. Yu, S. Lee, K. Cho, J.Y Lee, The Cycle Life of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{0.8}$ ($x=0$ to 0.5) Alloys for Metal Hydride Electrodes of Ni-Metal Hydride Rechargeable Battery, *Journal of Electrochemical Society*, 2000, 147, 2013-2017
- [41] J.H. Guo, Z.T. Jiang, Q.S. Duan, G. Z.Liu, J.H. Zhang, C.M. Xia, S.Y. Guo, Influence of Ce and Nd contents of $\text{M}(\text{NiCoMnAl})_5$ alloy on the performances of Ni-MH batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 821, 293-295
- [42] N. Kuriyama, T.Sakai, H. Miyamura, H. Tanaka, L. Schlapbach, Surface treatment of a LaNi_5 -type metal-hydride electrode with an alkaline solution dissolving cobalt(II) hydroxide *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 238, 128-140
- [43] G.D. Adzic, J.R. Johnson, J.J. Reilly, J. McBreen, S. Mukerjee, M.P. Sridhar Kumar, W. Zhang, S. Srinivasan, Cerium content and cycle life of multicomponent AB_5 hydride electrodes, *Journal of Electrochemical Society*, 1995, 142, 3429-3433
- [44] C. Witham, B. V. Ratnakumar, R. C. Bowman, Jr. A. Hightower, B. Fultz, Electrochemical Evaluation of LaNi_5Ge Metal Hydride Alloys, *Journal of Electrochemical Society*, 1996, 143, 2578-2584
- [45] T. Vogt, J. J. Reilly, J. R. Johnson, G. D. Adzic, J. McBreen, Crystal Structure of Nonstoichiometric $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ Alloys and Their Properties as Metal Hydride Electrodes, *Journal of Electrochemical Solid-State Letters*, 1999, 3, 111-114
- [46] P.H. Notten, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, The Influence of Mn on the Crystallography and Electrochemistry of Nonstoichiometric AB_5 - Type Hydride Forming Compounds, *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146, 3181-3189
- [47] F. Feng, J. Han, M. Geng, D.O. Northwood, Hydrogen desorption kinetics of a $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ metal hydride electrode using potentiostatic measurements, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2000, 62, 51-61
- [48] G. Liang, J. Huot, R. Schultz, Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi_5 -based materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 320, 133-139
- [49] Q. Xue, G. Xueping, C. Jiansheng, Y. Huatang, S. Deying, Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, 2000
- [50] H. Lu, X.P. Gao, D.Y. Song, Y.S. Zhang, Electrochemical properties of the $\text{LaNi}_{4.6+x}\text{Sn}_{0.2}$ system, *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 238, 110-112
- [51] L.A. Matthew, I.E. Anderson, Gas atomization of metal hydrides for Ni-MH battery applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 313, 47-52
- [52] D.Y. Yan, S. Suda, Electrochemical characteristics of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ alloy activated by alkaline solution containing hydrazine, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 223, 28-31
- [53] E. C. Souza, E. A. Ticianelli, Effect of Partial Substitution of Nickel by Tin, Aluminum, Manganese and Palladium on the Properties of LaNi_5 -Type Metal Hydride Alloys, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2003, 14, 544-550

- [54] A. Stetskiv, B. Rożdżyńska-Kiełbik, G. Kowalczyk, W. Prochwicz, P. Siemion, V. Pavlyuk, The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of $\text{LaT}_{5-x}\text{M}_x$ (T = Co, Ni and M = Al, Ge, Li) phases, *Solid State Sciences*, 2014, 38, 35-41
- [55] K. Giza, W. Iwasieczko, V.V. Pavlyuk, H. Bala, H. Drulis, Thermodynamical properties of La-Ni-T (T = Mg, Bi and Sb) hydrogen storage systems, *Journal of Power Sources* 2008, 181, 38-40
- [56] F. Yilmaz, S. Ergen, S. Hong, O. Uzun, Effect of Bismuth on hydrogen storage properties of melt-spun $\text{LaNi}_{4.7-x}\text{Al}_{0.3}\text{Bi}_x$ (x ¼ 0.0, 0.1, 0.2, 0.3) ribbons, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 09MB01, 1-4
- [57] K. H. J. Buschow, A. S. Van Der Coot, Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt, *Journal of Less Common Metals*, 1968, 14, 323-328
- [58] K. H. J. Buschow and F. J. A. Den Broeder, The cobalt-rich regions of the samarium-cobalt and gadolinium-cobalt phase diagrams, *Journal of Less Common Metals*, 1973, 33, 191-201
- [59] K. L. Williams, R. W. Bartlett, Contribution to the samarium-cobalt phase diagram *Journal of the Less Common Metals*, 1974, 31, 174-176
- [60] D. L. Martin, M. G. Benz, A. C. Rockwood, Cobalt-samarium permanent magnet alloys: variation of lattice parameters with composition and temperature, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 1973, 10, 583
- [61] H. J. Buschow, F. J. A. Den Broeder, The Cobalt rich regions of the samarium-cobalt and gadolinium-cobalt phase diagrams, *Journal of the Less Common Metals*, 1973, 33, 191-201
- [62] K. Kanematsu, T. Sugiyama, M. Sekine, T. Okagaki, K. I. Kobayashi, Formation and magnetic properties of crystalline and amorphous SmCo_2 hydrides, *Journal of the Less Common Metals*, 1989, 147, 9-18
- [63] Y. Khan, A contribution to the Sm-Co phase diagram, *Acta Crystallographica B* 1982, 24, 1968-38
- [64] M. Gjoka, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, Structure and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_5$ (M = Cu, Ag), *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 161, 173-175
- [65] V.F. Novy, R.C. Vickery, E.V. Kleber: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1961, 588-590
- [66] K. H. J. Buschow, A.S. van der Goot, The intermetallic compounds in the gadolinium-cobalt system, *Journal of Less-Common Metals*, 1969, 17, 249-255
- [67] W. Q. Ge, C.H. Wu, Y.C. Chuang, Re-investigation of the Gd-Co binary system, *Zeitschrift für Metallkunde*, 1992, 83, 300-303
- [68] P. Franke, D. Neuschütz, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Co-Gd (Cobalt - Gadolinium) Thermodynamic Properties of Inorganic Materials Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1 pp 1 - 4 Part of the Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry book series, volume 19B5
- [69] O. A. W. Strydom, L. Alberts, The structure of Gd_3Co , *Journal of the Less Common Metals*, 1970, 22, 511-515

- [70] T. Kaneko, K. Marumo, S. Miura, G. Kido, S. Abe, H. Yoshida, K. Kamigaki, Y. Nakagawa, High-field susceptibility of pseudobinary compounds $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_2$, *Acta Physica B and C (Netherland)*, 1988, 149, 334-339
- [71] E. F. Lemaire, R. Schweizer, Structures cristalline des composés intermétalliques $TeCo_7$ and TCo_3 Bertaut., *Bulletin de la Société Française de Mineralogie et de Cristallographie Golden Book of Phase Transitions*, Wrocław, 2000, 1, 1-123
- [72] A. V. Andreev, S. M. Zadvorkin, Thermal expansion and spontaneous magnetostriction of RCO_5 intermetallic compounds, *Condensed Matter*, 1991, 172, 517-525
- [73] G. Laforest, J. Lemaire, R. Schweizer, J. Comptes, Structures cristalline des composés intermétalliques Te_2Co_{17} dans lesquels T est un métal des terres rares ou l'yttrium Bouchet, *Golden Book of Phase Transitions*, Wrocław, 2002, 1, 1-123
- [74] https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0457167
- [75] A. Eldosouky, I. Skulj, Hydrogen Reaction with SmCo Compounds: Literature Review, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2018, 4, 516-527
- [76] W. Szmaja K. Polański, I. Piwoński, A. Ilik, J. Balcerski, Study of the morphological and magnetic microstructure of $SmCo_5$ magnets, *Vacuum*, 2007, 81(10), 1363-1366
- [77] M. Yamaguchi, T. Ohta, Effect of hydrogen absorption on magnetic properties of $GdCo_5$ and YCo_5 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1983, 31-34, 221-222
- [78] G. Bergerhoff, I. D. Brown, *Crystallographic Databases*, F. H. Allen et al. (Hrsg.) Chester, International Union of Crystallography, 1987
- [79] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch, New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design, *Acta Crystallographica B*, 2002, 58, 364-369
- [80] R. Allmann, R. Hinek, The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD *Acta Crystallographica*, 2007, 63, 412-417
- [81] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD)*, Release 2013, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA
- [82] A. Hewat, W. I. F. David, L. van Eijck Hugo Rietveld (1932–2016), *Journal of Applied Crystallography*, 2016, 49, 1394-1395
- [83] H. Rietveld, Crystal Structure of some alkaline earth metal urates of type M_3UO_6 , *Acta Crystallographica*, 1966, 20, 508-513
- [84] H. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2, 65-68
- [85] J. Rodriguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Acta Physica B*, 1993, 192, 55-58
- [86] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, Newsletter N°20, Thierry Roisnel, 1998
- [87] Ed. R. Delhe, E. J. Mittenmeijer, T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum*, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, 118-123

- [88] Ch Instruments, Inc. Electrochemical Instrumentation Austin, TX, USA, CH instruments model 600E Electrochemical analyzer/workstation. www.chinstruments.com
- [89] H. Scholl, T. Błaszczak, P. Krzyczmonik, Elektrochemia –zarys teorii i praktyki, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 1998
- [90] I. Koryta, I. Dvorak, V. Bohackowa, Elektrochemia, PWN, 1980
- [91] A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, Electrochemical Dictionary Springer 2012
- [92] A. Bard, Electrochemical methods, Fundamental and Applications, New York, 1980
- [93] A. Cygański, Metody elektroanalityczne, WNT, Warszawa 1991
- [94] W. Bogusz, F. Krok, Elektrolity stałe, WNT, Warszawa 1995
- [95] K. Nitsch, Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektronicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1999
- [96] E. Barsoukov, J.R. MacDonald, eds., Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed., Wiley Interscience Publications, 2005
- [97] Hiden Isochema United Kingdom <https://hidenisochema.com/>
- [98] A. Sieverts, The Absorption of Gases by Metals, Zeitschrift für Metallkunde, 1929, 21, 37-46.
- [99] MTI Corporation, MTI Corporation 860 S. 19th Street, Richmond, USA. www.mtixtl.com
- [100] ZView[®] Scribner Associates Inc 150 East Connecticut Avenue Southern Pines, North Carolina, USA 28387. www.scribner.com
- [101] J. E. B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, Discussions of the Faraday Society, 1947, 1, 11-19
- [102] Q. Johnson, D. H. Wood, G. S. Smith, A. E. Ray, Refinement of $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ structure: $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, Acta Crystallographica, 1968, B24, 274-276
- [103] A. Stetskiv, B. Rozdzynska-Kiełbik, G. Kowalczyk, W. Prochwicz, P. Siemion, V.Pavlyuk, The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of $\text{LaT}_{5-x}\text{M}_x$ (T = Co, Ni and M = Al, Ge, Li) phases, Solid State Sciences, 2014, 38, 35-41
- [104] K. Giza, W. Iwasieczko, V. Pavlyuk, H. Bala, H. Drulis, L. Adamczyk, Hydrogen absorption and corrosion resistance of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{0.2}$ and $\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ alloys, Journal of Alloys and Compounds, 2007, 429, 352-356
- [105] L. Wang, H. Yuan, H. Yang, K. Zhou, D. Song, Y. Zhang, Study on the multi-composition AB_5 alloys including Li, made by the diffusion method, and their electrodes, Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302, 65-69
- [106] A. Percheron-Guegan, C. Lartigue, J.C. Achard, P. Germin, F. Tasset, Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides), Journal of the Less Common Metals, 1980, 74, 1-12
- [107] J.M. Joubert, M. Latroche, R. Cerny, R.C. Bowman Jr., A. Percheron-Guegan, K. Yvon, Crystallographic study of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) compounds and their hydrides, Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293, 124-129

- [108] J.M. Joubert, M. Latroche, R.C. Bowman Jr., A.Percheron-Guegan, F. Bouree-Vigner, Structural study of the $\text{LaNi}_{4.6}\text{Ge}_{0.4}\text{-D}_2$ system using X-ray and neutron powder diffraction, *Journal of Applied Physics A*, 2002, 74, Supplement 1, 1037-1039
- [109] V.V. Pavlyuk, I.M. Opainych, O.I. Bodak, T.Palasincka, B. Rozdzyńska, H. Bala, Interaction of Components in the La-Ni-Zn System, *Polish Journal of Chemistry*, 1997, 71, 309-313
- [110] S. De Negri, P. Solokha, A. Saccone, V.Pavlyuk, Isothermal section of the La-Ni-Zn system from 16.7 to 100 at.% La at 400 °C, *Intermetallics*, 2008, 16, 168-178
- [111] B. Rozdzyńska-Kielbik, W. Iwasieczko, H.Drulis, V.V. Pavlyuk, H. Bala, Hydrogenation equilibria characteristics of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Zn}_x$ intermetallics, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 298, 237-243.
- [112] K. Giza, H. Bala, V.V. Pavlyuk, Electrochemical hydrogenation and corrosion behaviour of $\text{LaCo}_{4.8}\text{M}_{0.2}$ alloys, *Materials and Corrosion*, 2009, 60, 29-33
- [113] K. Giza, W. Iwasieczko, H. Bala, V.V. Pavlyuk, H. Drulis, Hydrogenation behaviour of $\text{La}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{Ni}_{4.8}\text{Al}_{0.1}\text{Li}_{0.1}$ (R = La, Ce, Pr or Nd) alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 913-915
- [114] O.Ya. Makaryk, G.S. Dmytriv, D.G. Kevorkov, V.V. Pavlyuk, Comparison of the interaction of components in the La-Co-Zn and Ce-Co-Zn ternary systems at 470 K, *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 317-318, 448-449
- [115] V. Levytskyy, V. Babizhetskyy, O. Myakush, B.Kotur, I. Koval'chuk, Crystal structure and hydrogenation properties of the hexagonal Dy_2M_{17} and $\text{Dy}_2\text{M}_{17}\text{C}_x$ (M = Fe, Co, Ni; $x < 0.5$) compounds, *Chemistry of Metals and Alloys*, 2014, 7, 26-31
- [116] I. Tereshina, S. Nikitin, W. Suski, J. Stepien-Damm, W. Iwasieczko, H. Drulis, K. Skokov, Structural and magnetic properties of $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ ($x=0$ and 3) single crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404-406, 172-175
- [117] S. Wirth, R. Skomski, J.M.D. Coey, Hydrogen in R_2Fe_{17} intermetallic compounds: Structural, thermodynamic, and magnetic properties, *Physical Review B*, 1997, 55, 5700-5707
- [118] O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D.Fruchart, A. Stergiou, Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of the $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x(\text{D}_x)$ ternary compounds (R =Ce, Nd and Ho), *Journal of the Less Common Metals*, 1990, 162, 273-284
- [119] W. Yang, Ch. Cui, Q. Liu Bin Cao, L. L. Y. Zhang, Fabrication and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Fe}_7\text{Co}_3$ magnetic nanowires via AAO templates, *Journal of Crystal Growth*, 2014, 399, 1-6
- [120] X.Z. Wei, S.J. Hu, D.C. Zeng, Z.Y. Liu, E. Brück, J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, Structure and magnetic properties of $\text{Gd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$ compounds, *Physica B: Condensed Matter*, 1999, 266, 4, 249-255
- [121] B. Fuquan, O. Tegus, W. Dagula, E. Brück, J.C.P. Klaasse, K.H.J. Buschow, Structure and magnetic properties of $\text{Gd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Cr}_x$ ($1.17 \leq x \leq 3.0$) compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 431, 1-2, 72-76
- [122] B. Liang, B. Shen, F. Wang, T. Zhao, Z. Cheng, S. Zhang, H. Gong, W. Zhan The magnetic properties of $\text{Gd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ga}_x\text{Gd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ga}_x$ compounds, *Journal of Applied Physics*, 1997, 82, 3452-3455

- [123] V.M. Kordan, V.V. Nytko, O.Ya Zelinska, V.V. Pavlyuk, R.Ya. Serkiz, Book of Abstracts, XIII International Conference of Crystallographic and Chemistry of Intermetallic Compounds., Lviv, 2016, 125
- [124] V. Kordan, O. Zelinska, V. Pavlyuk, V. Nytko, R. Serkiz, Electrochemical hydrogenation of $Tb_2Ni_{17-x}M_x$ ($M = Mg, Sn$) phases, Chemistry of Metal and Alloys, 2016, 9, 3/4, 153-157
- [125] G. King, D. Schwarzenbach, Latcon. Xtal 3.7 System, University of Western Australia, 2000
- [126] W. Kraus, G. Nolze, Powder Cell for Windows, Berlin, 1999
- [127] V. Kordan, V. Nytko, G. Kowalczyk, A. Balińska, O. Zelinska, R. Serkiz, V. Pavlyuk, Influence of doping elements on the electrochemical hydrogenation efficiency of Tb_2Ni_{17} -based phases, Chemistry of Metals and Alloys, 2017, 10, 61-68
- [128] J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning, Reversible room temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds, Philips Journal of Research, 1970, 25, 133-140
- [129] J. Kadono, K. Hirano, S. Nishiuchi, R. Ariga, S. Yamamoto, T. Tanabe, H. Miyake, Hydrogen absorbing characteristics of R-M (RELa, Ce; MLCo, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) binary systems, Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408, 327-330
- [130] L. Ming, E. Lavendar, J. Goudy, The hydriding and dehydriding kinetics of some RCO_5 alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 1997, 22, 63-66
- [131] Y. Nakamura, T. Nomiya, E. Akiba, Phase transformation in $La(Co_xNi_{5-x})H$ systems ($x=2, 3, 5$) studied by in situ X-ray diffraction, Journal of Alloys and Compounds, 2006, 413, 54-62
- [132] K. Yasuda, H. Brodowsky, Fermi energy effects on absorption of hydrogen in $LaNi_5$ and $LaCo_5$ alloys, Journal of Alloys and Compounds, 1995, 231, 454-459
- [133] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, Acta Crystallographica A, 2008, 64, 112-122
- [134] G. Kowalczyk, V. Kordan, A. Stetskiy, V. Pavlyuk, Lithiation and magnesiation of R_5Sn_3 ($R = Y$ and Gd) alloys, Intermetallics, 2016, 70, 53-60
- [135] O. K. Andersen, O. Jepsen, Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory, Physical Letters Review, 1984, 53, 2571-2574