Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Тверді розчини на основі інтерметалідів як спосіб оптимізації властивостей: розробка нових електродних і магнітних матеріалів

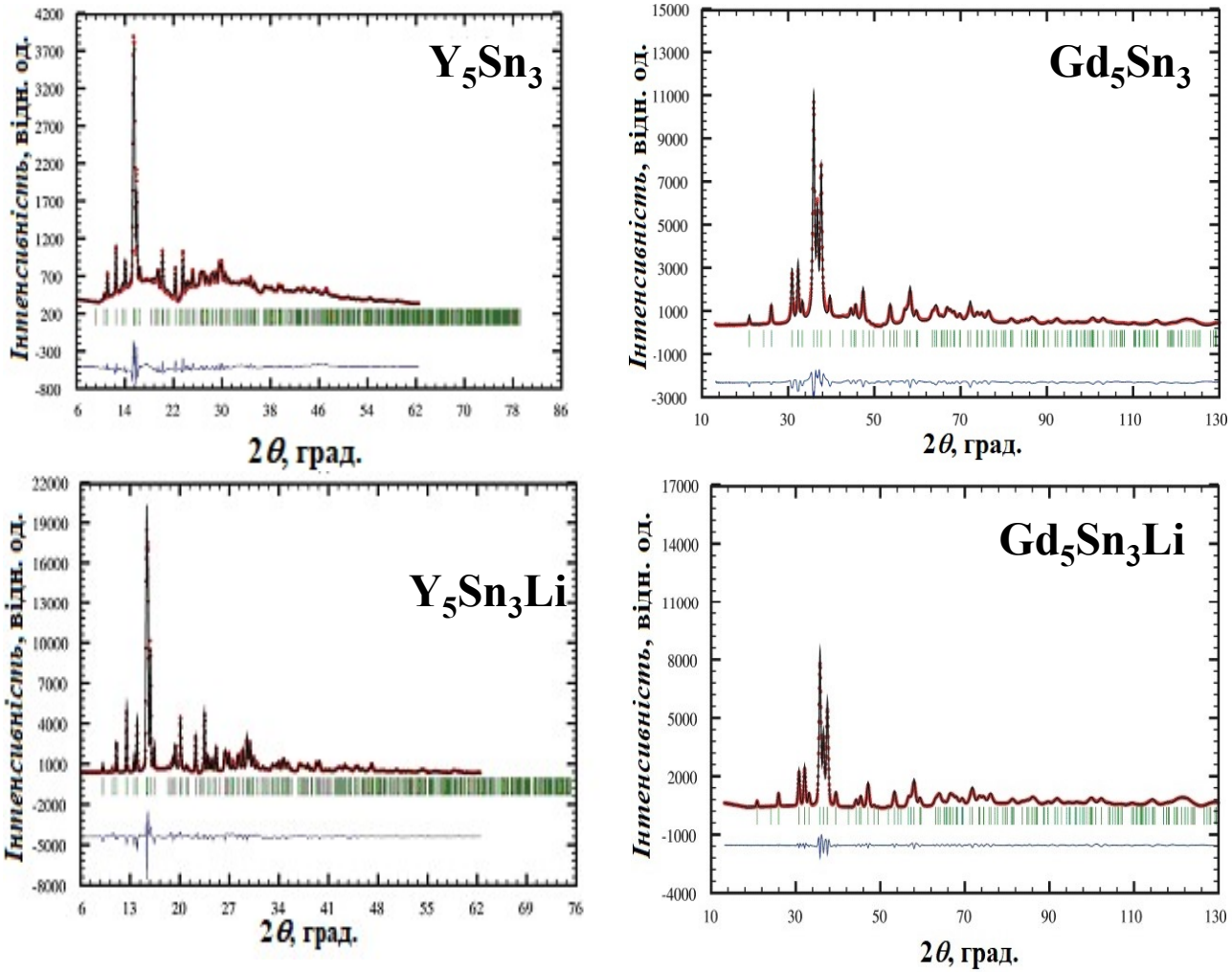
Наукова робота на здобуття премії Президента України
для молодих вчених у 2022 році

Кордан Василь Михайлович – кандидат хімічних наук, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

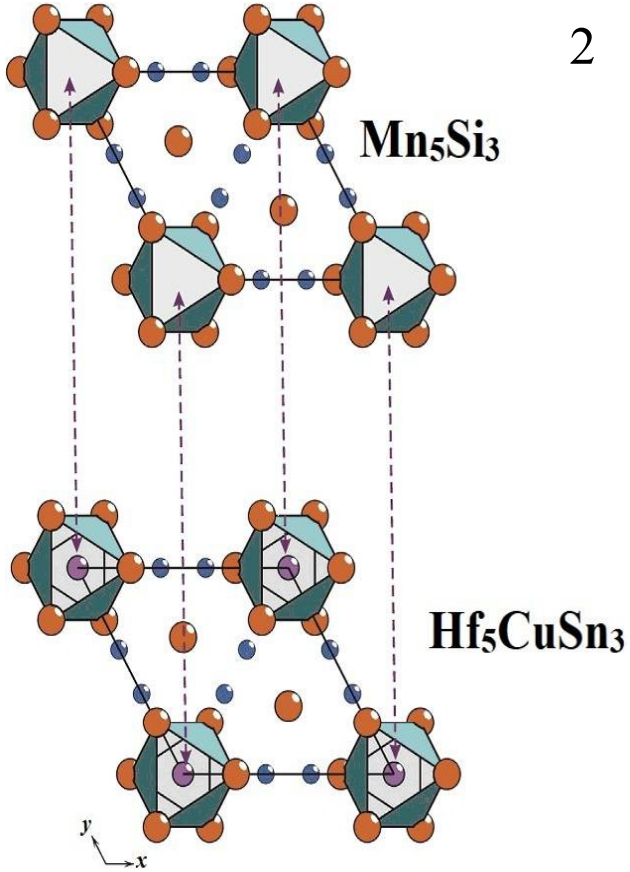
Горяча Мирослава Миронівна – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

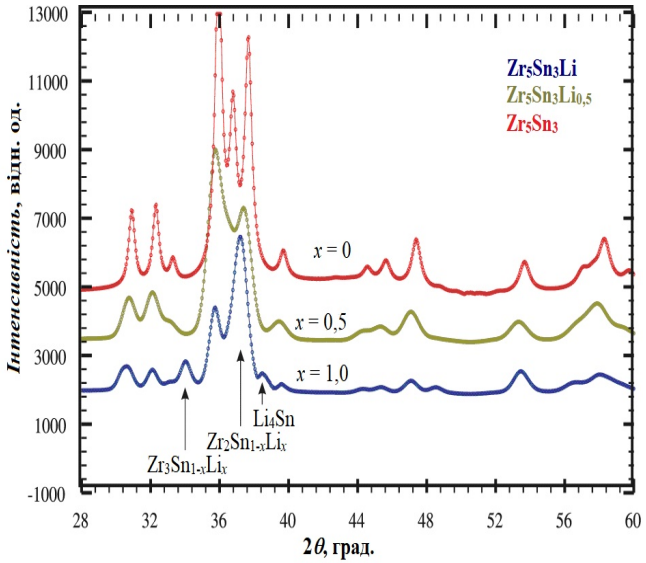
Львів – 2022

Впорядковані тверді розчини $R_5Sn_3Li_x$



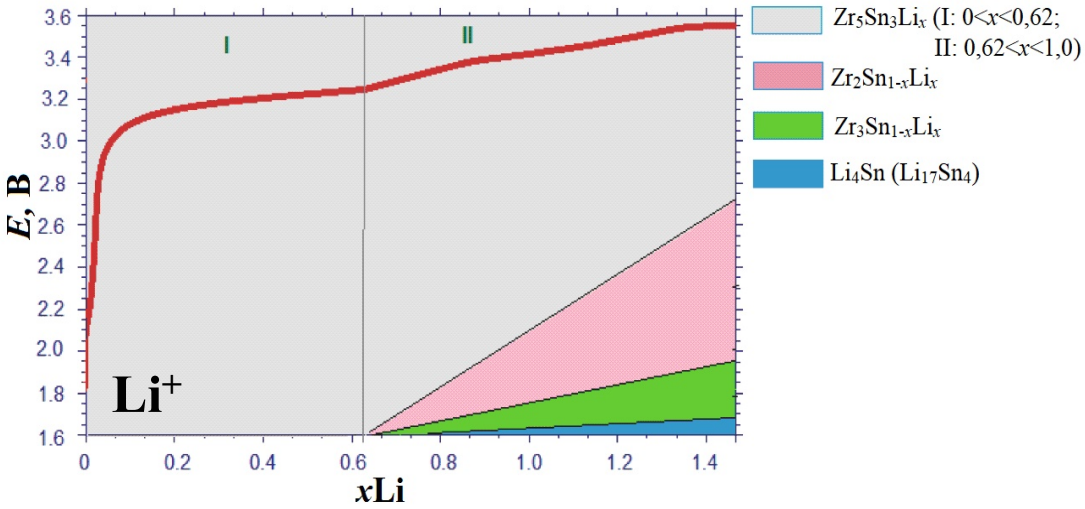
Теоретичні, експериментальні та різницеві дифрактограми впорядкованих твердих розчинів



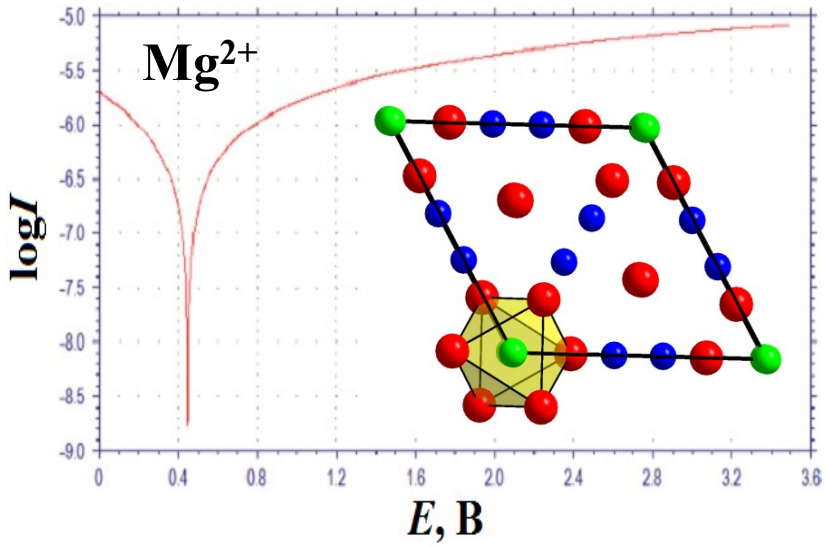


Структурні перетворення під час літіювання та магніювання фаз з Mn_5Si_3-типом

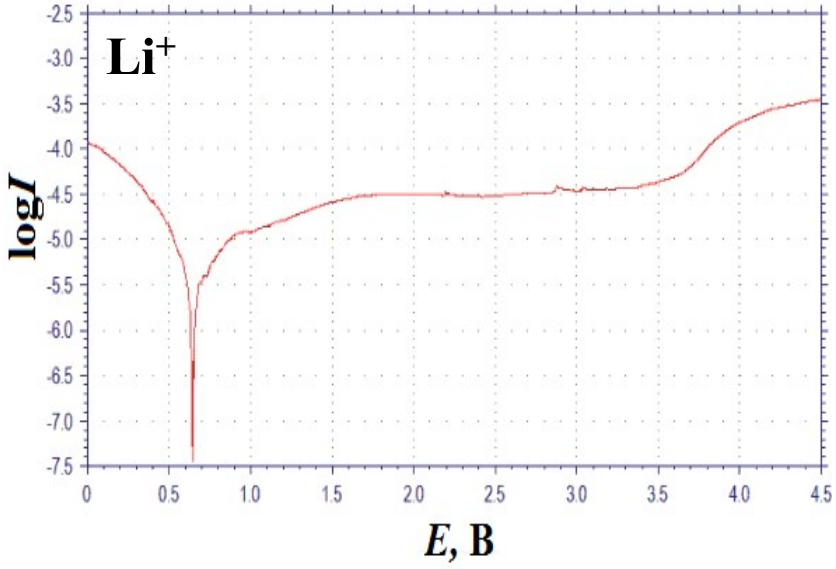
Електрохімічні властивості електроду на основі Zr_5Sn_3



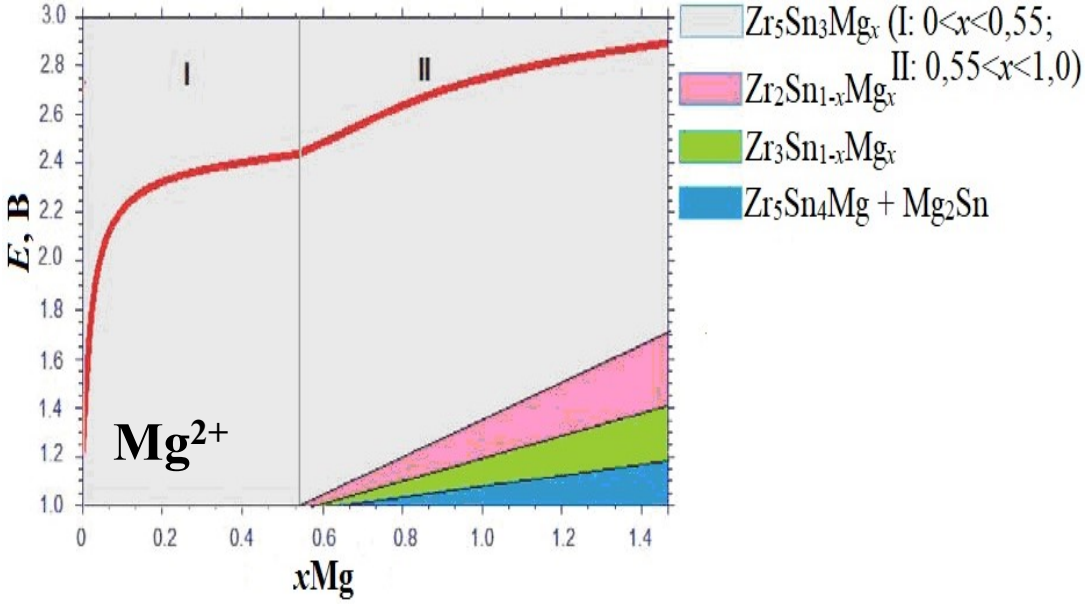
Перша зарядна крива для ХДЕЕ з електродом на основі Zr_5Sn_3 (літіювання)



Потенціо-динамічна поляризаційна крива



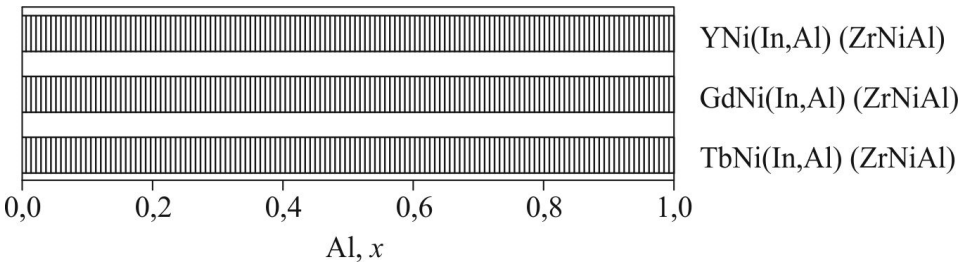
Потенціо-динамічна поляризаційна крива



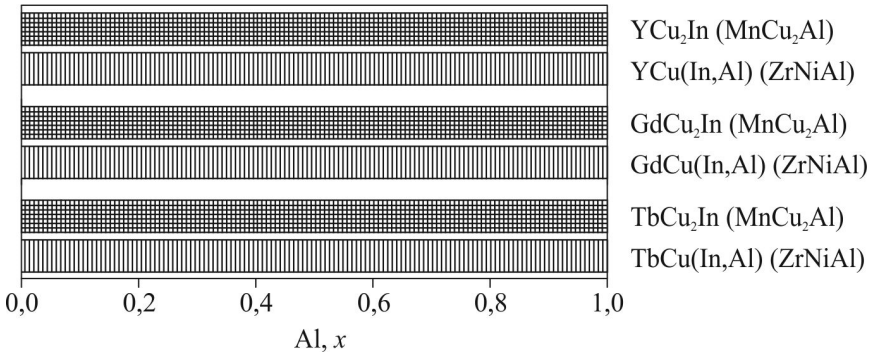
Перша зарядна крива для ХДЕЕ з електродом Zr_5Sn_3 (магніювання)

Межі формування твердих розчинів заміщення у досліджених системах

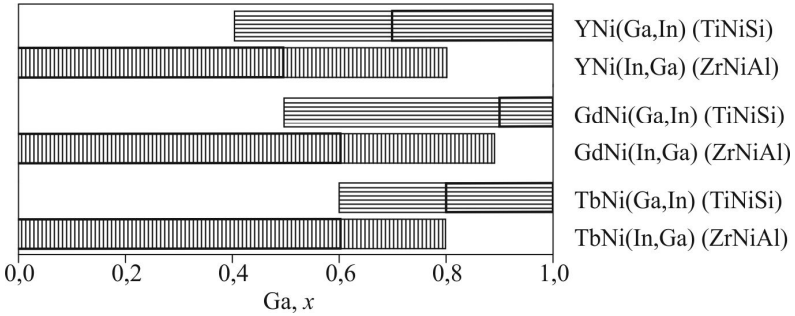
$RNiIn_{1-x}Al_x$



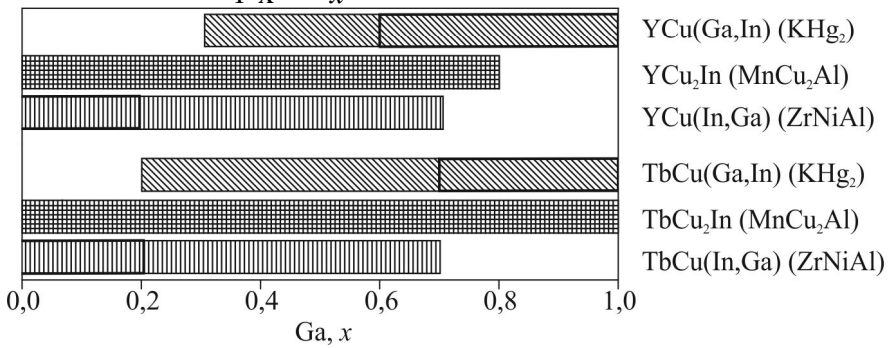
$RCuIn_{1-x}Al_x$



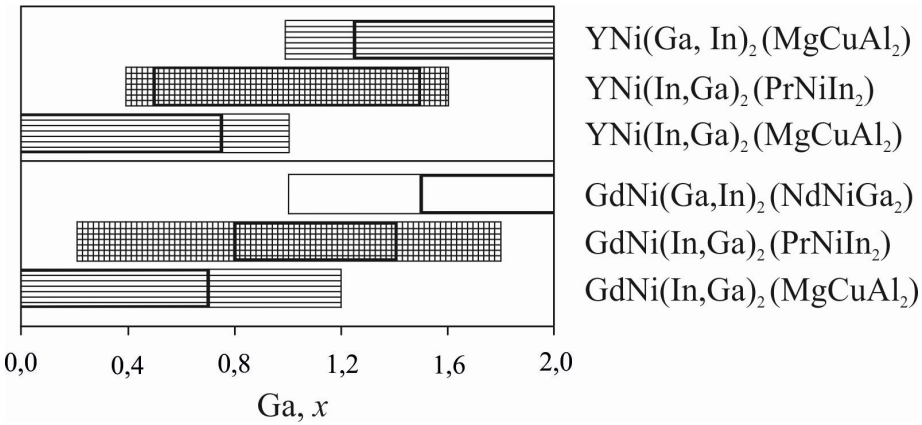
$RNiIn_{1-x}Ga_x$



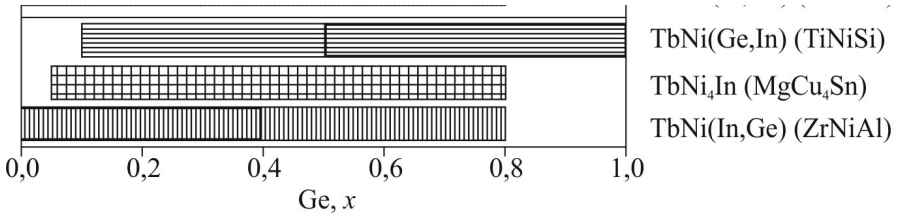
$RCuIn_{1-x}Ga_x$



$RNiIn_{2-x}Ga_x$



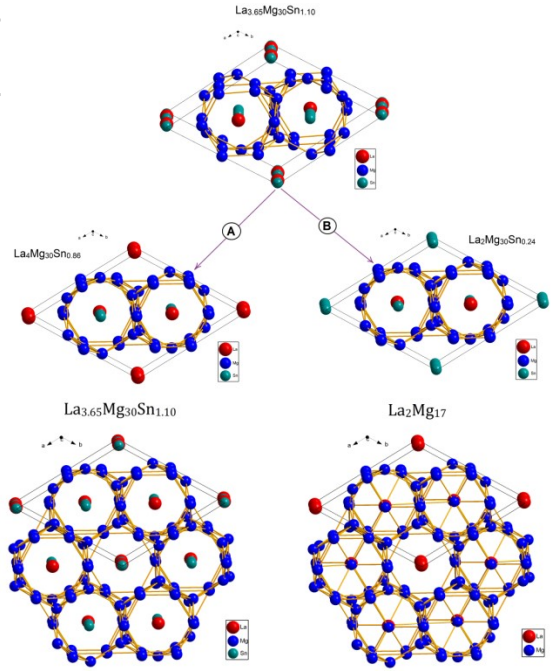
$TbNiIn_{1-x}Ge_x$

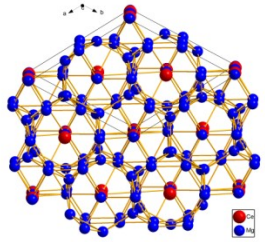


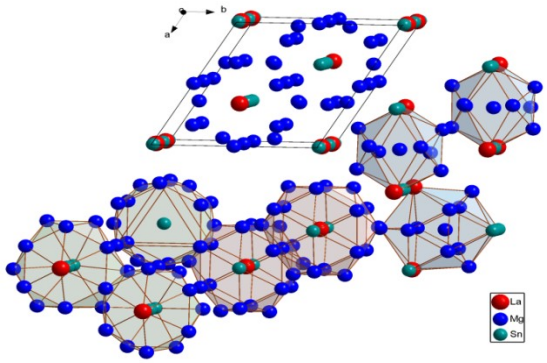
Новий структурний тип $La_{3,65}Mg_{30}Sn_{1,10}$

Atoms	sites	*x*	*y*	*z*	U_{iso}/U_{eq}	Occ. (<1)
La1	2*c*	1/3	2/3	1/4	0.01499(18)	
La2	2*b*	0	0	1/4	0.0183(2)	0.827(3)
Mg1	12*k*	0.36045(16)	0.03294(16)	1/4	0.0246(3)	
Mg2	12*j*	0.16402(7)	0.32803(14)	0.02035(13)	0.0221(3)	
Mg3	6*g*	1/2	0	0	0.0195(4)	
Sn1		1/3	2/3	0.6018(2)	0.025	0.2174(15)
Sn2	4*e*	0	0	0.1015(12)	0.027	0.0404(12)
Sn3	2*d*	1/3	2/3	3/4	0.027	0.032(2)

Atoms	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
La1	0.0151(2)	0.0151(2)	0.0147(3)	0.00757(11)	0.000	0.000
La2	0.0165(2)	0.0165(2)	0.0220(4)	0.00824(12)	0.000	0.000
Mg1	0.0395(8)	0.0261(7)	0.0159(6)	0.0222(6)	0.000	0.000
Mg2	0.0164(5)	0.0253(7)	0.0277(6)	0.0126(3)	0.0012(3)	0.0024(6)
Mg3	0.0156(6)	0.0236(9)	0.0220(8)	0.0118(4)	-0.0005(4)	-0.0010(8)







Координати атомів та теплові параметри для сполуки $La_{3,65}Mg_{30}Sn_{1,10}$ (СТ власний, ПГ $P6_3/mmc$, a = 10,3911(3), c = 10,2702(3) Å, V = 960,36(6) Å^3, R_1 = 0,0180, wR_2 = 0,0443)

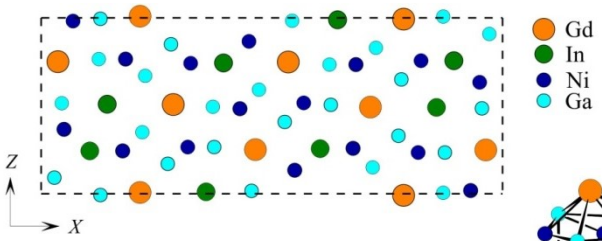
Кристалічна структура сполуки $GdNi_2Ga_3In$ (власний структурний тип)

Емпірична формула	$GdNi_2Ga_{2,89(1)}In_{1,11(1)}$
Параметри комірки, нм	a = 2,42638(7) b = 0,41817(2) c = 0,92727(3) V = 0,9408(7)
Незалежні рефлекси / параметри	1610 / 88
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	1340
Фактор добротності F^2	1,04
R_1 / wR_2 для $I > 2\sigma(I)$	0,0213 / 0,0290
R_1 / wR_2 для всіх даних	0,0412 / 0,0430
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм·10^3	3,00 / -4,17

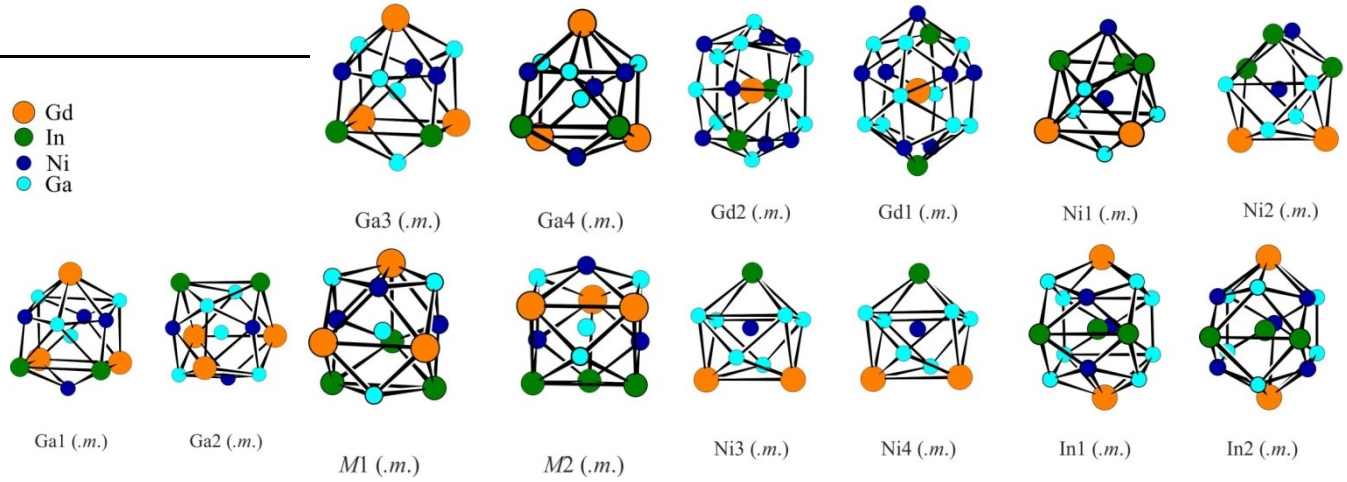
Уточнені параметри атомів у структурі сполук

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{екв}\cdot10^2$, нм^2
Gd1	4c	0,03622(1)	1/4	0,75165(3)	0,0060(1)
Gd2	4c	0,28525(1)	1/4	0,50842(3)	0,0059(1)
Ni1	4c	0,04963(3)	1/4	0,36624(8)	0,0090(2)
Ni2	4c	0,17646(3)	1/4	0,24275(8)	0,0086(1)
Ni3	4c	0,18291(3)	1/4	0,76536(8)	0,0065(1)
Ni4	4c	0,43084(3)	1/4	0,48189(8)	0,0073(1)
Ga1	4c	0,02834(2)	1/4	0,09166(7)	0,0071(1)
Ga2	4c	0,27444(2)	1/4	0,17031(6)	0,0074(1)
Ga3	4c	0,37493(2)	1/4	0,26505(7)	0,0070(1)
Ga4	4c	0,62820(2)	1/4	0,50649(6)	0,0065(1)
In1	4c	0,14305(2)	1/4	0,51079(4)	0,0091(1)
In2	4c	0,39497(2)	1/4	0,74315(4)	0,0081(1)
$M1$	4c	0,28123(2)	1/4	0,84897(6)	0,0076(2)
$M2$	4c	0,45549(2)	1/4	0,01613(6)	0,0083(2)

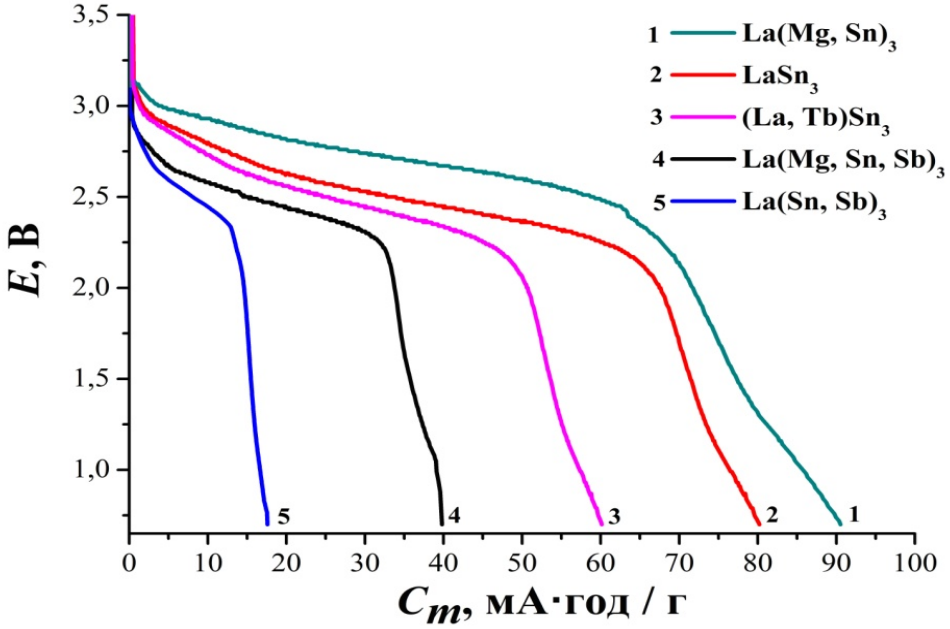
$M1$ = 0,90(1) Ga + 0,10(1) In, $M2$ = 0,88(1) Ga + 0,12(1) In



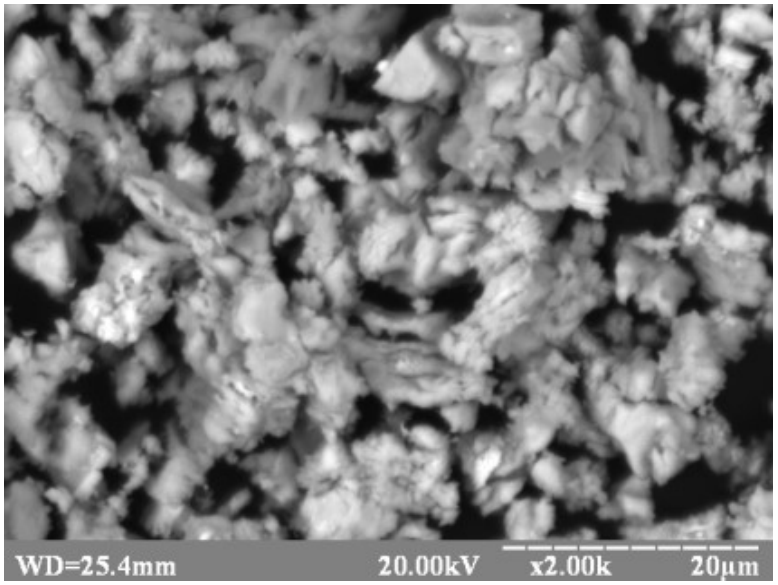
Проекція кристалічної структури сполуки та координаційні поліедри для всіх типів атомів



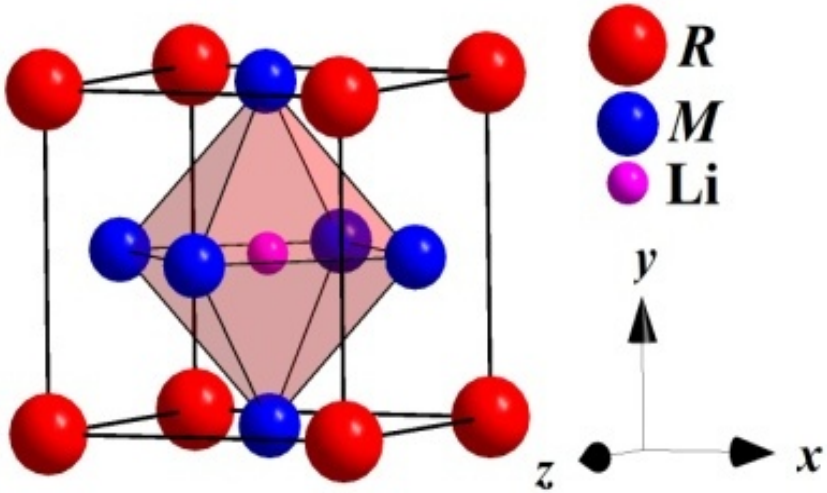
Електрохімічне літіювання твердих розчинів зі структурою типу $AuCu_3$



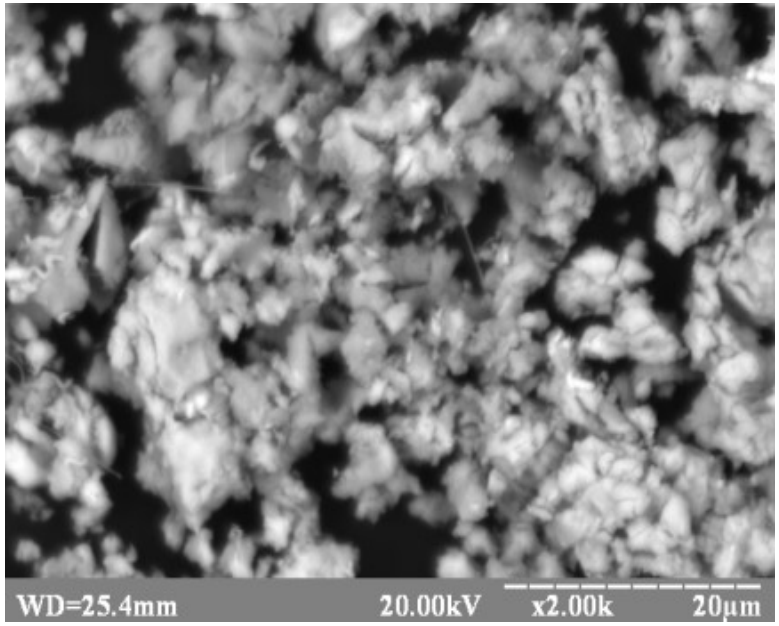
Вибрані розрядні характеристики



$La_{25,2}Sn_{74,8}$

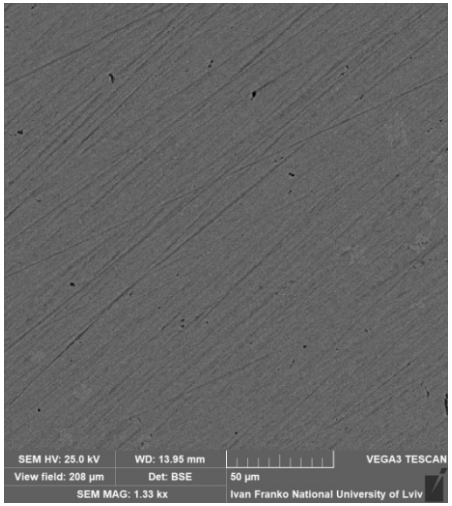


Структурні перетворення
під час літіювання – утворення надструктури
$CaTiO_3$-типу

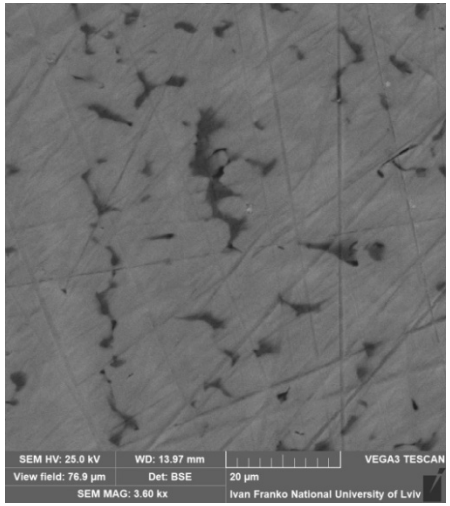


$La_{26,8}Sn_{73,2}Li_x$

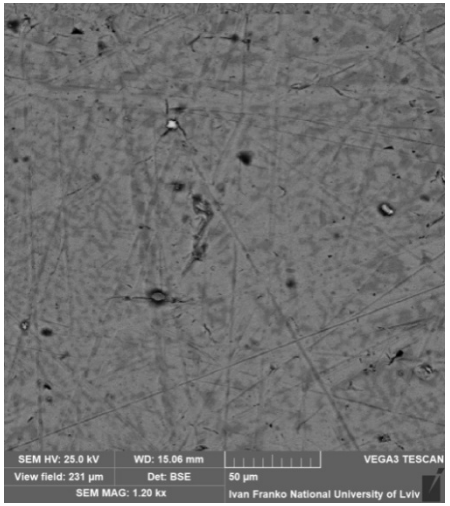
Електрохімічне гідрування твердих розчинів $La_2Mg_{17-x}M_x$



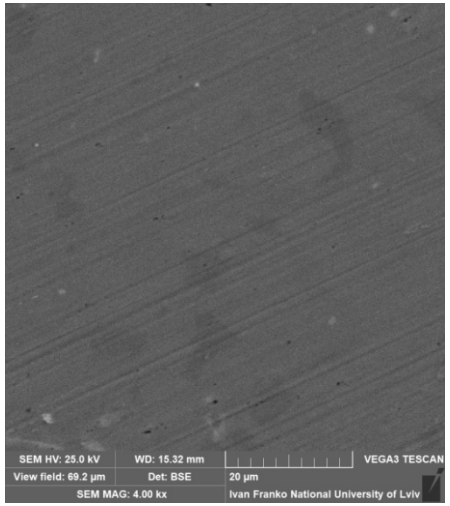
$La_{10,5}Mg_{89,5}$



$La_{10,5}Mg_{85,5}Ni_4$



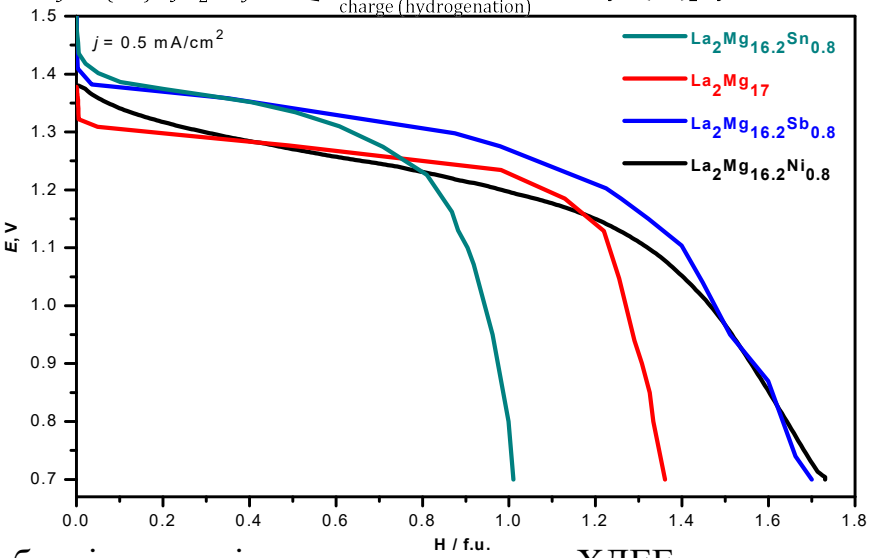
$La_{10,5}Mg_{85,5}Sn_4$



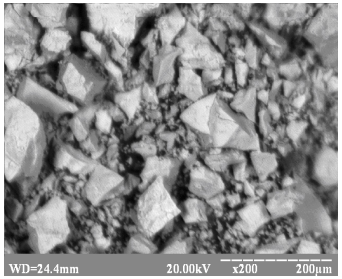
$La_{10,5}Mg_{85,5}Sb_4$

$$La_2Mg_{17-x}M_xH_y + yOH^- \underset{\text{charge (hydrogenation)}}{\overset{\text{discharge (dehydrogenation)}}{\rightleftharpoons}} La_2Mg_{17-x}M_x + yH_2O + ye^-$$

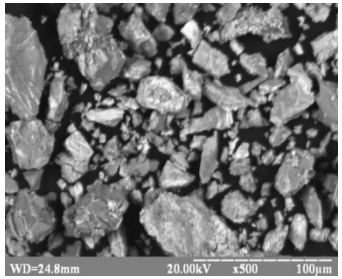
$$yNiO(OH) + yH_2O + ye^- \underset{\text{charge (hydrogenation)}}{\overset{\text{discharge (dehydrogenation)}}{\rightleftharpoons}} yNi(OH)_2 + yOH^-$$



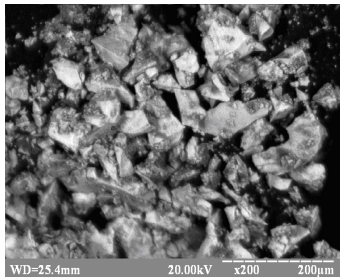
Вибрані розрядні характеристики для ХДЕЕ з електродом на основі $La_2Mg_{17-x}M_xH_y$ (M = Sn, Sb, Ni)



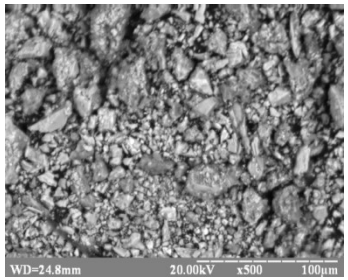
$La_{10,3}Mg_{89,7}$



світла фаза – $La_{9,9}Mg_{90,1}$;
темна фаза – $La_{26,9}Mg_{33,2}O_{39,9}$

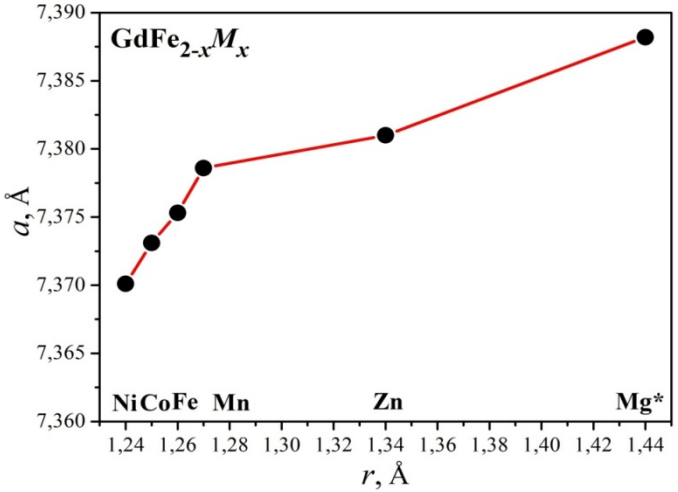


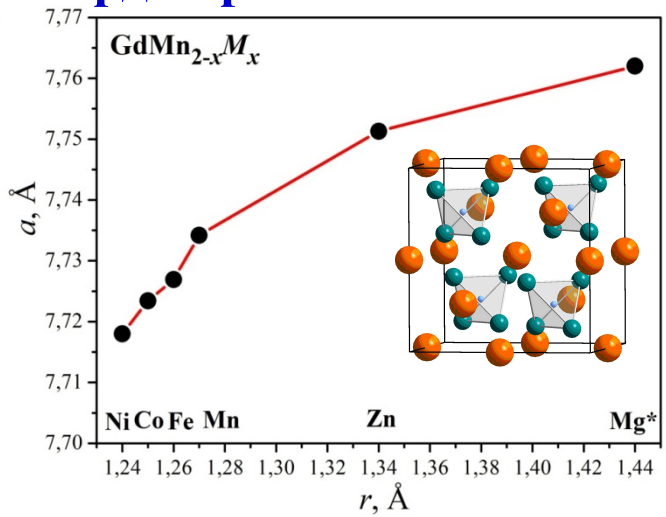
$La_{9,6}Mg_{86,6}Sn_{3,8}$

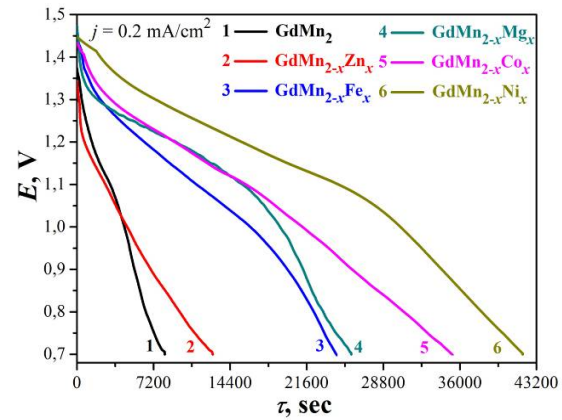


основна фаза – $La_{9,2}Mg_{88,5}Sn_{2,3}$

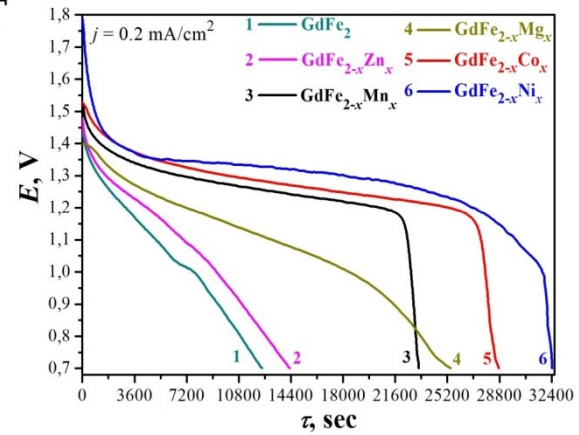
Електрохімічні властивості твердих розчинів на основі $GdFe_2$ та $GdMn_2$



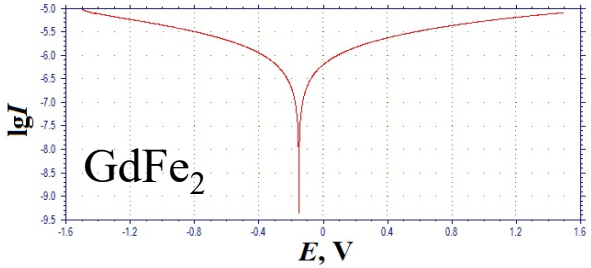


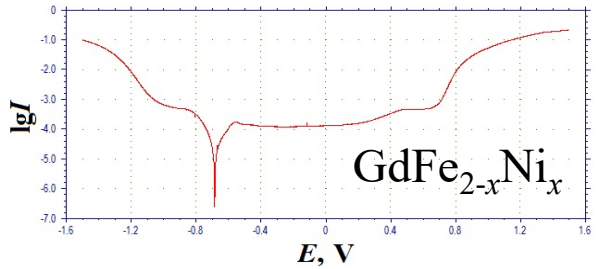


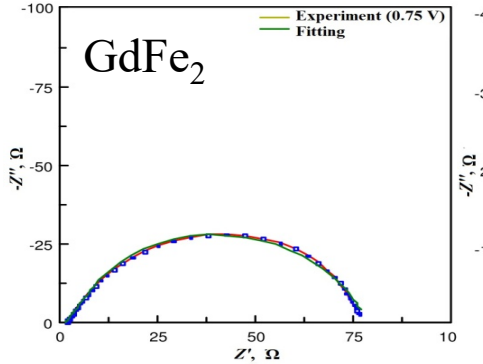
Залежність параметра *a* елементарної комірки від атомного радіуса легуючого компонента

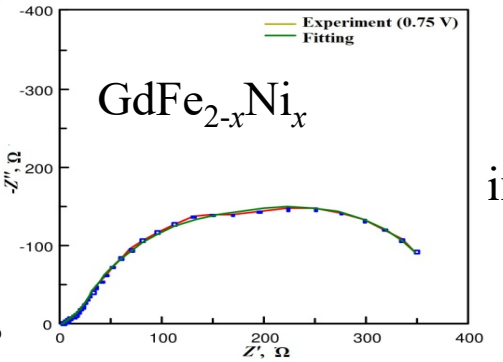


Вибрані розрядні характеристики



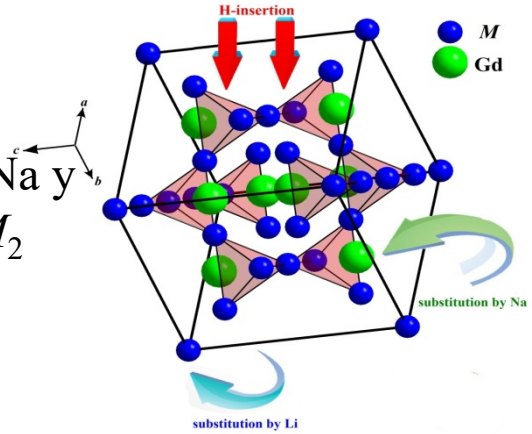




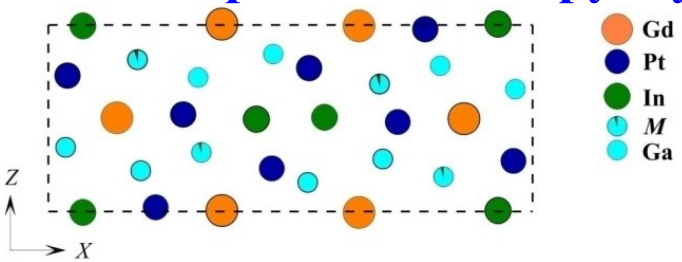


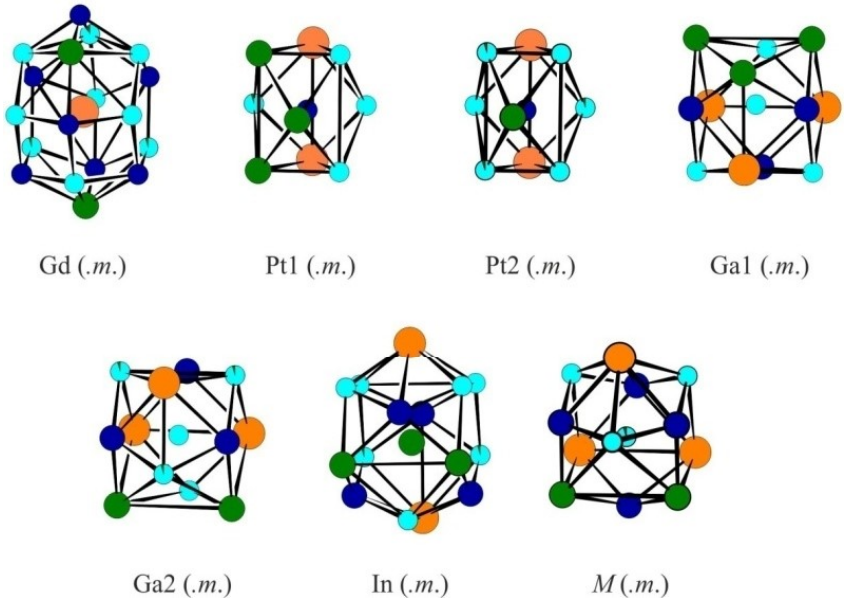
Вольт-амперні та імпедансні дослідження електродів

Механізми електрохімічної інтеркаляції H, Li та Na у структуру фаз GdM_2



Кристалічна структура сполук $GdPt_2Ga_3In$ (СТ $NdRh_2Sn_4$)





Проекція кристалічної структури сполуки та координаційні поліедри для всіх типів атомів

Емпірична формула	$GdPt_2Ga_{2,95(2)}In_{1,05(2)}$
Параметри комірки, нм	a = 1,76028(4) b = 0,42909(5) c = 0,67537(14) V = 0,5101
Незалежні рефлекси / параметри	1104 / 45
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	718
Фактор добротності F^2	1,40
R_1 / wR_2 для $I > 2\sigma(I)$	0,0289 / 0,0570
R_1 / wR_2 для всіх даних	0,0574 / 0,0618
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм·10^3	3,16 / -2,98

Уточнені параметри атомів у структурі сполук

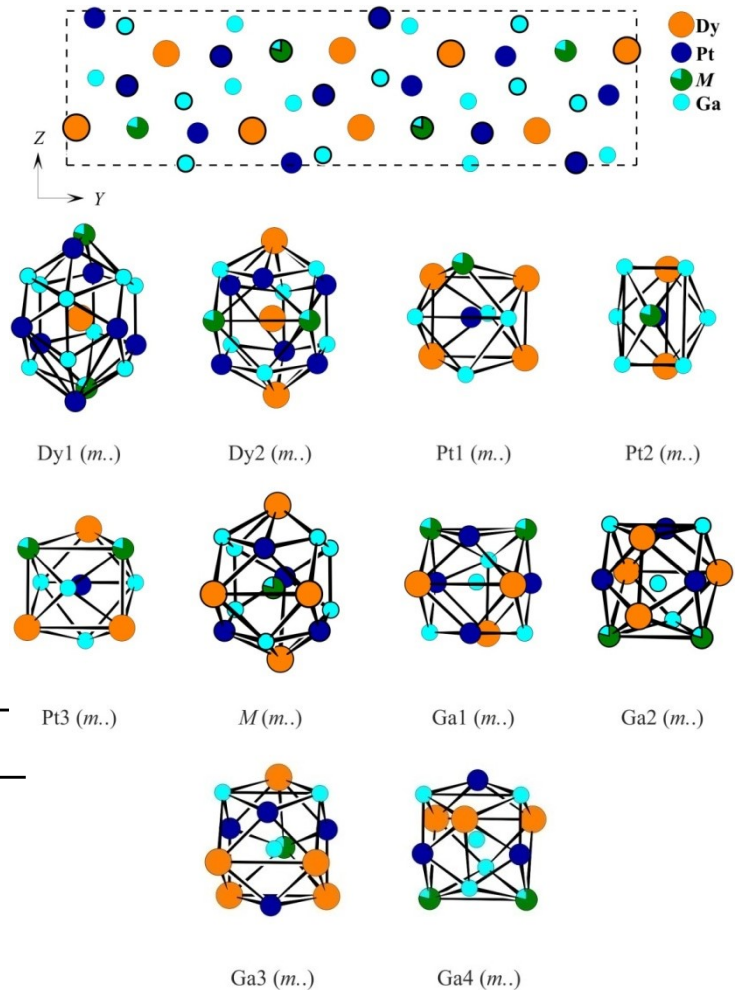
Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{екв.}\cdot 10^2$, нм^2
Gd	4c	0,35820(4)	1/4	0,00432(11)	0,0106(2)
Pt1	4c	0,27854(3)	1/4	0,52221(9)	0,0108(1)
Pt2	4c	0,03941(4)	1/4	0,73035(9)	0,0122(1)
Ga1	4c	0,03629(11)	1/4	0,3445(2)	0,0101(4)
Ga2	4c	0,19116(10)	1/4	0,2182(3)	0,0110(4)
M	4c	0,18419(10)	1/4	0,8153(2)	0,0094(5)
In	4c	0,42884(6)	1/4	0,49424(17)	0,0132(3)
M= 0,95(2) Ga + 0,05(2) In					

Кристалічна структура сполук $Dy_2Pt_3Ga_4In$ (СТ $Y_2Rh_3Sn_5$)

Емпірична формула	$Dy_2Pt_3Ga_{4,14(2)}In_{0,86(2)}$
Параметри комірки, нм	a = 0,42284(9) b = 2,5021(5) c = 0,68049(14) V = 0,7200
Незалежні рефлекси / параметри	1463 / 64
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	1319
Фактор добротності F^2	1,04
R_1 / wR_2 для $I > 2\sigma(I)$	0,0266 / 0,0504
R_1 / wR_2 для всіх даних	0,0331 / 0,0519
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм·10^3	2,55 / -2,36

Уточнені параметри атомів у структурі сполук

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{екв}\cdot10^2$, нм^2
Dy1	4a	0	0,32559(4)	0,27560(15)	0,0096(1)
Dy2	4a	0	0,01701(3)	0,25722(11)	0,0085(1)
Pt1	4a	0	0,45059(3)	0,04944(9)	0,0093(1)
Pt2	4a	0	0,72970(3)	0,29126(9)	0,0099(1)
Pt3	4a	0	0,10620(3)	0,98573(9)	0,0102(1)
M	4a	0	0,62432(6)	0,2598(2)	0,0113(4)
Ga1	4a	0	0,20562(9)	0,0857(3)	0,0093(4)
Ga2	4a	0	0,10210(10)	0,6002(3)	0,0105(4)
Ga3	4a	0	0,44904(9)	0,4347(3)	0,0094(4)
Ga4	4a	0	0,20862(9)	0,4882(3)	0,0096(3)
			M= 0,86(2) In + 0,14(2) Ga		

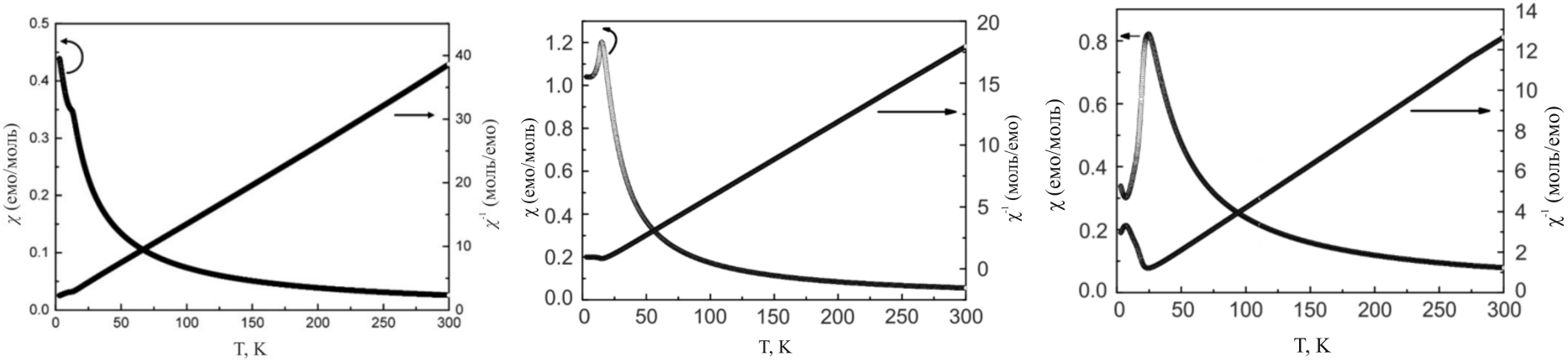


Проекція кристалічної структури сполуки та координаційні поліедри для всіх типів атомів

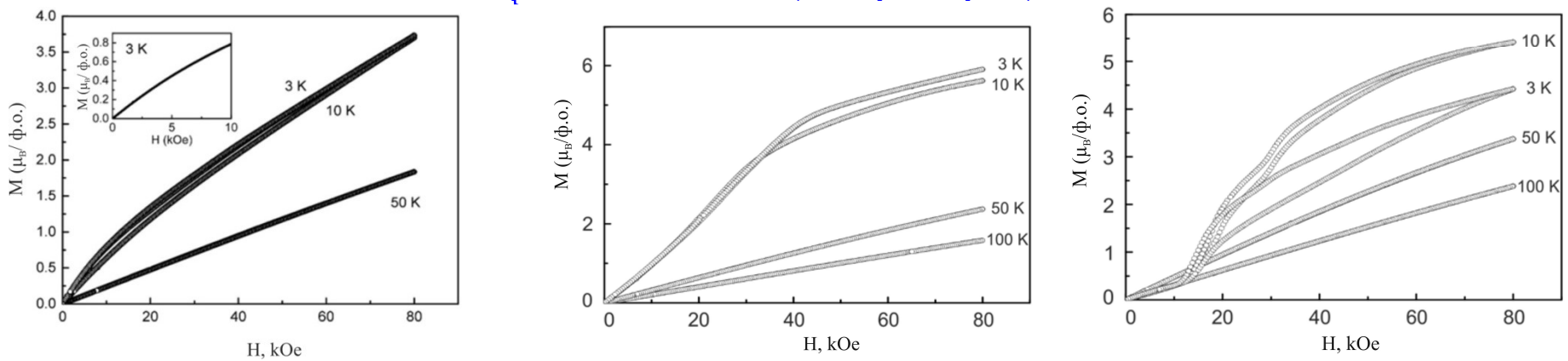
Фізичні властивості сполук

$GdPt_2Ga_3In$ $Gd_2Pt_3Ga_4In$ $Tb_2Pt_3Ga_4In$

Температурна залежність магнітної сприйнятливості та оберненої магнітної сприйнятливості

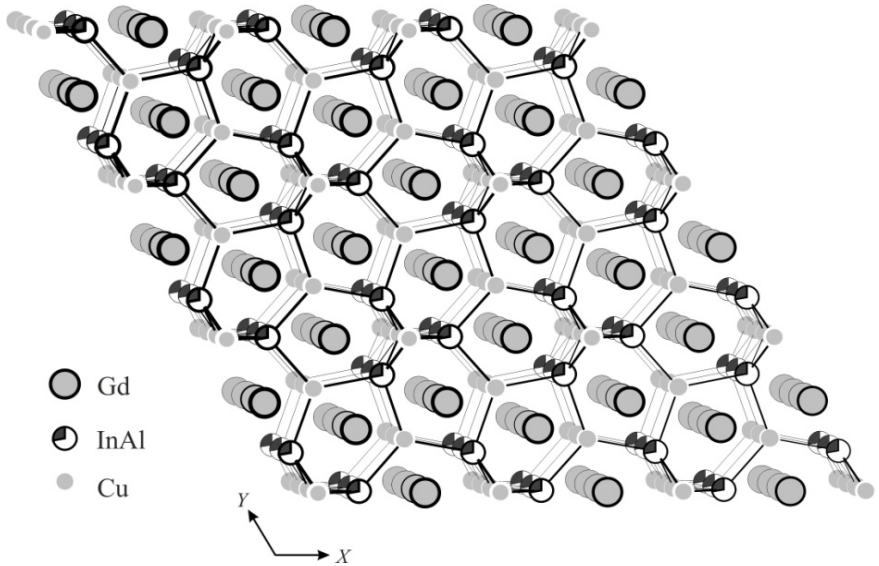


Ізотерми намагніченості, виміряні при 3, 10 і 50 K

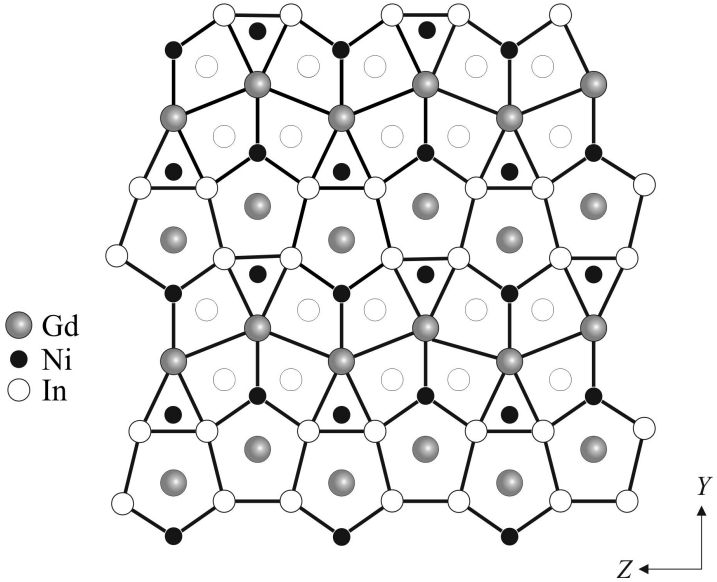


Сполука	T_N / K	μ_{eff} / μ_B	$\mu_{eff, theo}$ / μ_B	θ_P / K	μ_{sat} / μ_B	$g_J \times J$ / μ_B
$GdPt_2Ga_3In$	-	8,28(1)	7,94	–13,8(1)	3,7(1)	7
$Gd_2Pt_3Ga_4In$	15,8(1)	8,10(1)	7,94	+5,1(1)	5,91(1)	7
$Tb_2Pt_3Ga_4In$	26,0(1)	9,72(1)	9,72	+1,0(2)	5,43(1)	9

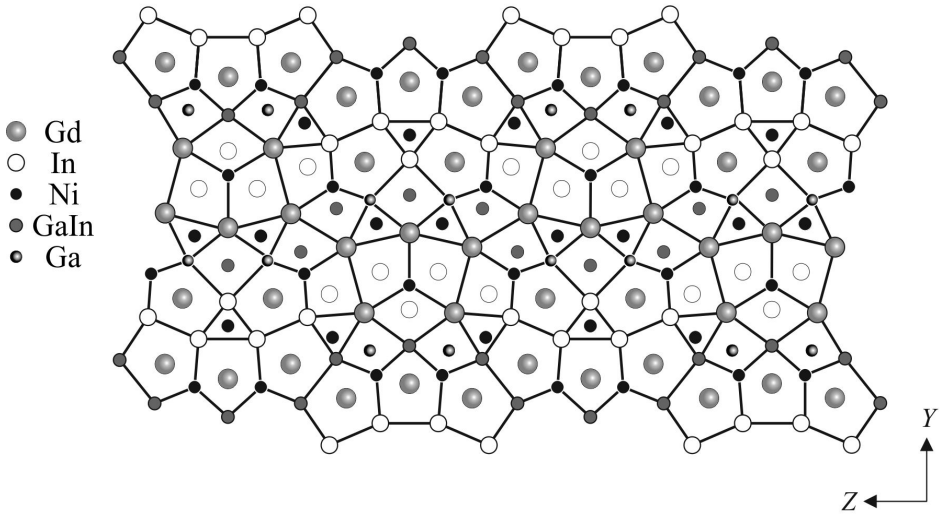
Гомологічні ряди структур сполук



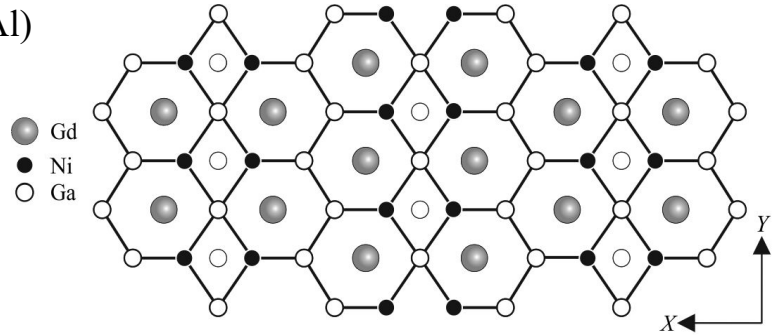
Гексагональні сітки у структурі $GdCuIn_{0,72(1)}Al_{0,28(1)}$ (CT ZrNiAl)



$GdNiIn_2$ (CT $MgCuAl_2$)



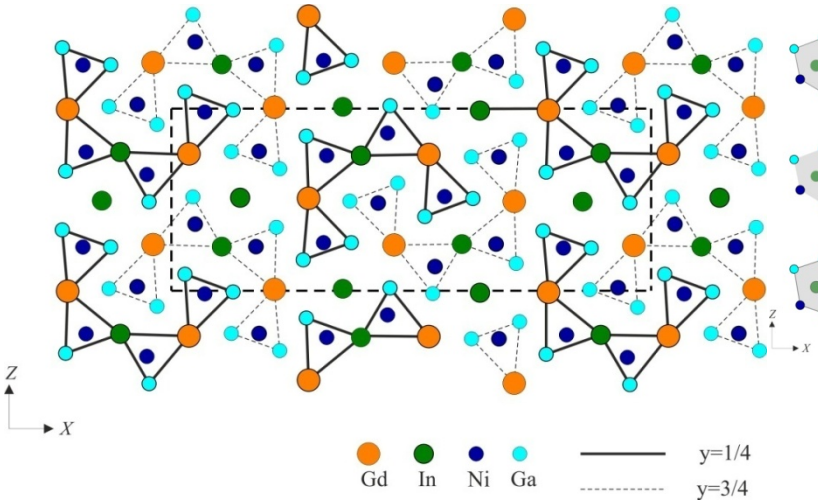
$GdNiIn_{1,06}Ga_{0,94}$ (CT $PrNiIn_2$)

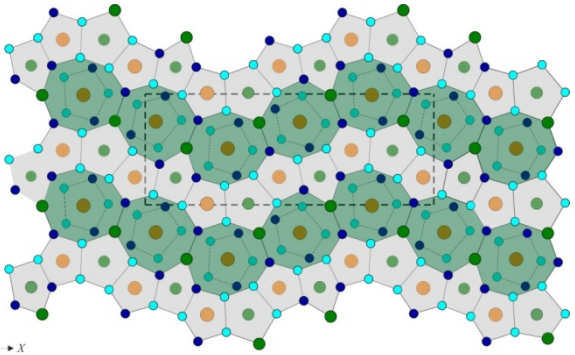


$GdNiGa_2$ (CT $NdNiGa_2$)

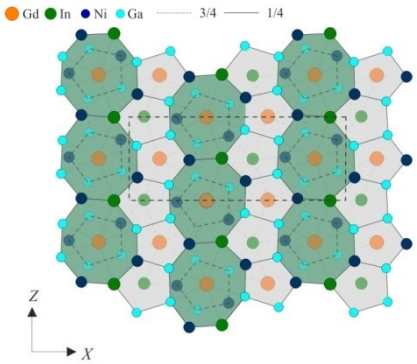
Укладка фрагментів пента-, тетра- та тригональних призм у структурах сполук $GdNiIn_2$ і $GdNiIn_{1,06(3)}Ga_{0,94(3)}$ та гекса- та тетрагональних призм – у структурі сполуки $GdNiGa_2$

Тригональні призми у структурах тетрарних сполук

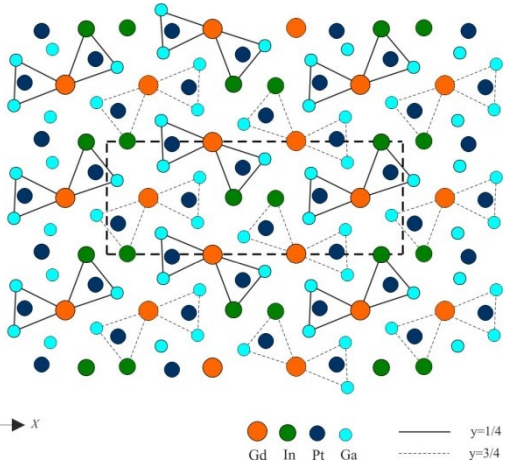


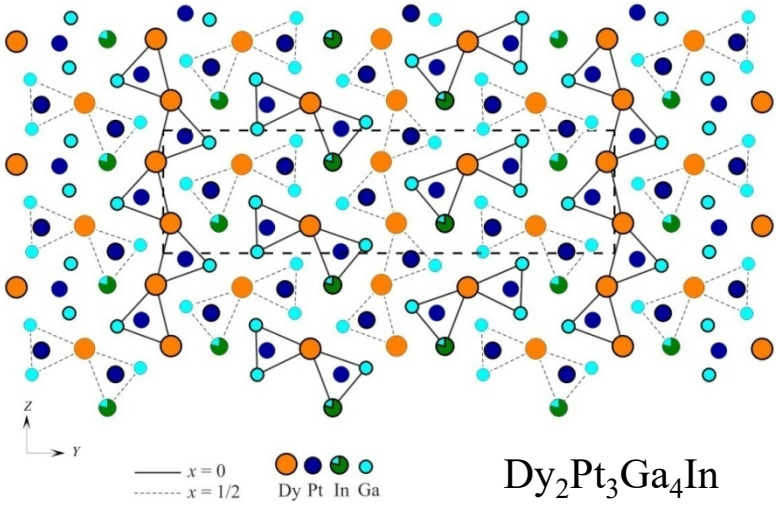


$GdNi_2Ga_3In$

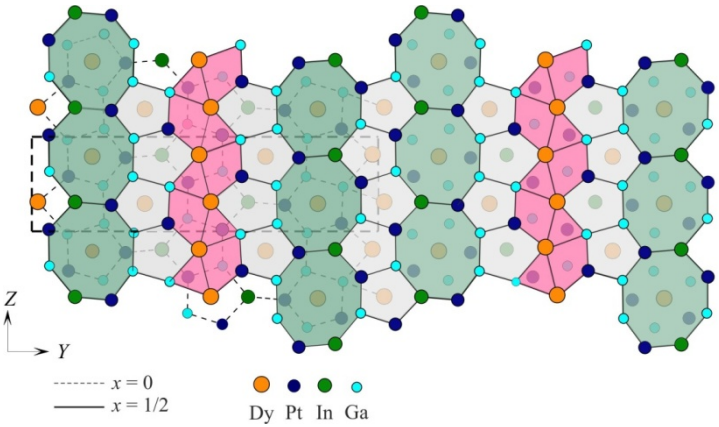


$GdPt_2Ga_3In$



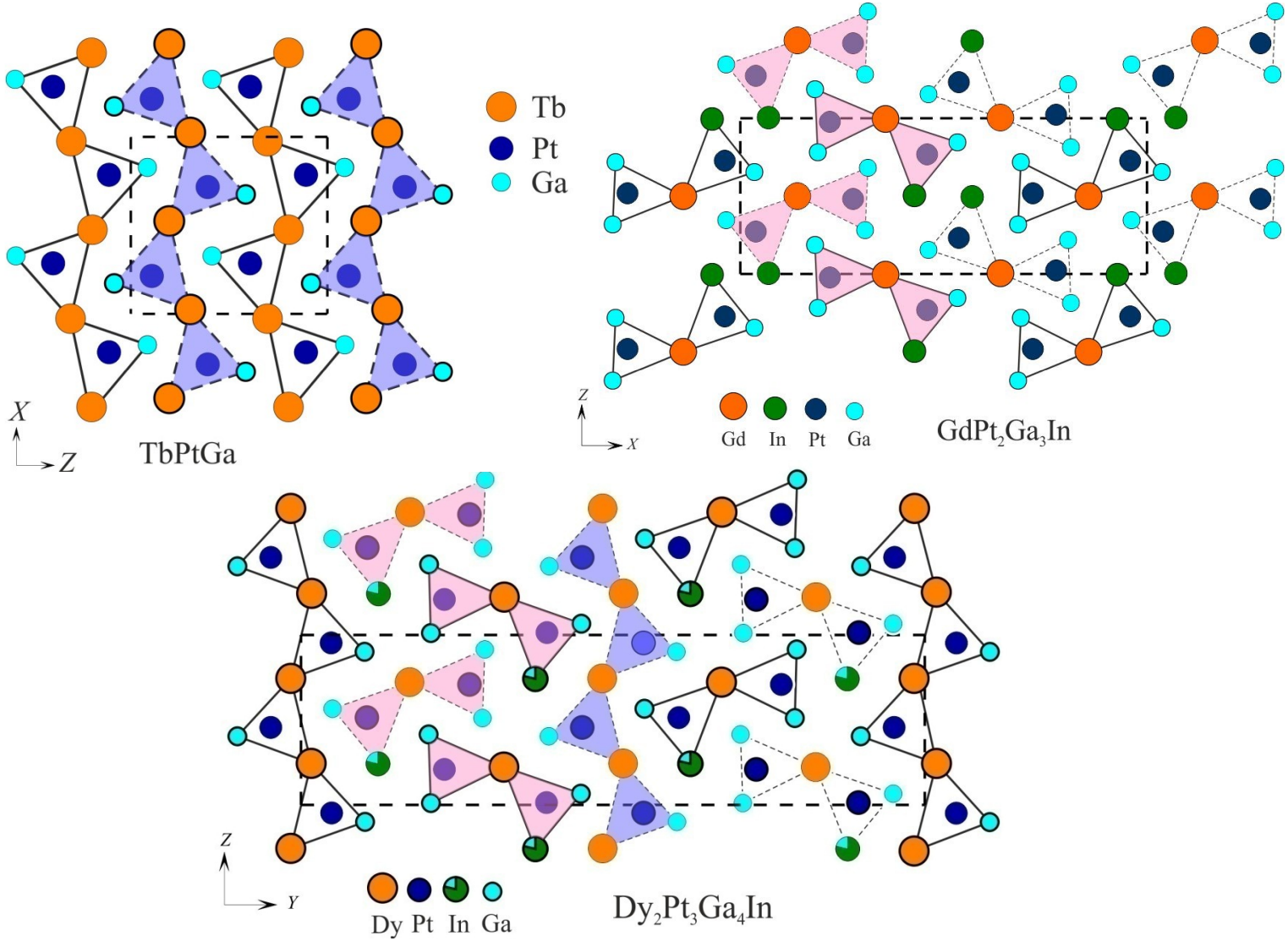


$Dy_2Pt_3Ga_4In$



Колони пентагональних призм та октагонів у структурах

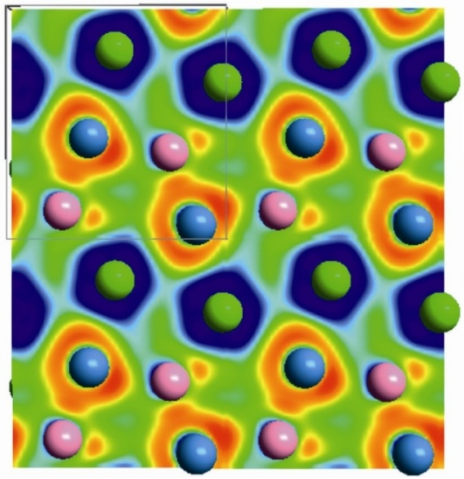
Структура сполуки $R_2Pt_3Ga_4In$ як гібриднакомбінація фрагментів RPtGa(CT TiNiSi) + RPt$_2$Ga$_3$In(CT NdRh$_2$Sn$_4$) = $R_2Pt_3Ga_4In$(CT $Y_2Rh_3Sn_5$)



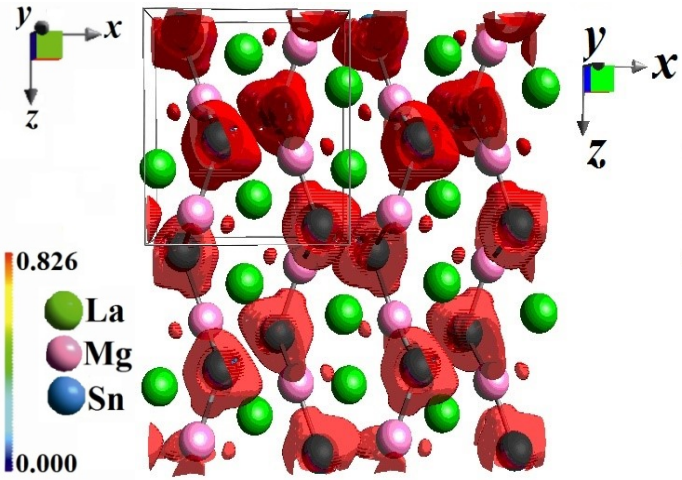
Електронна структура інтерметалідів LaMgSn і $LaMgSn_2$

$La^{\delta+}$

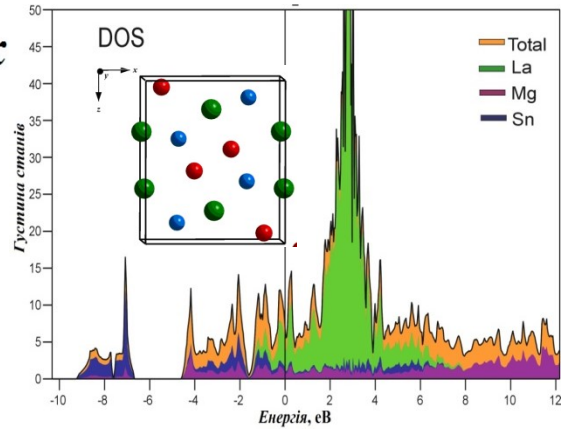
$[MgSn]^{\delta-}$



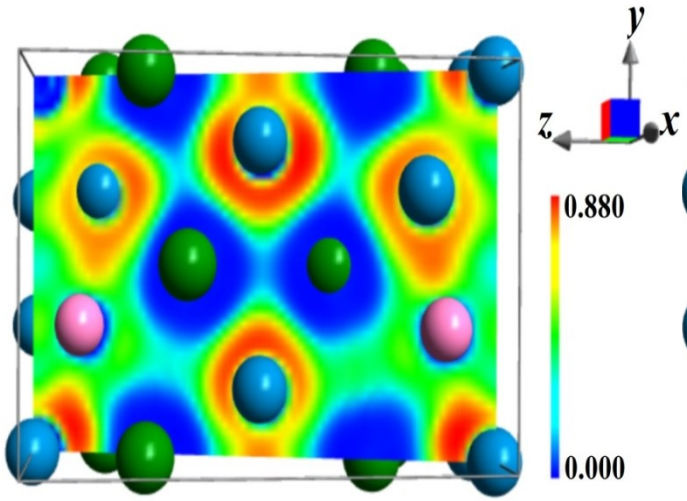
Локалізація електронної густини в структурі LaMgSn у площині (101)



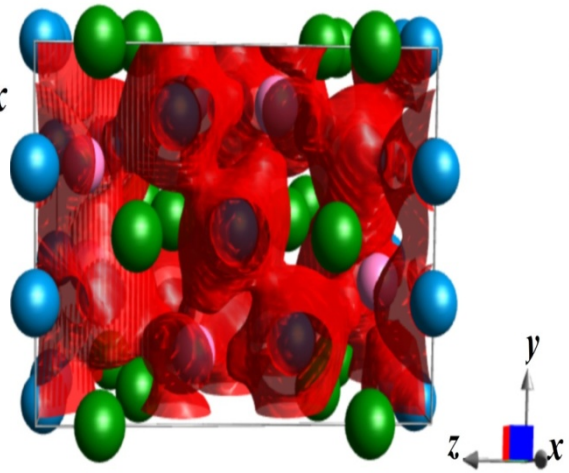
Ізоповерхня функції локалізації електронної густини у сполуці LaMgSn у площині (101)



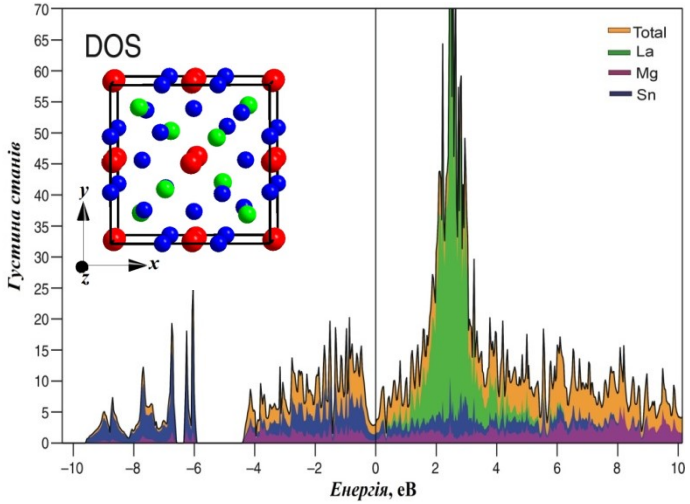
Діаграма густини енергетичних станів для сполуки LaMgSn



Локалізація електронної густини в структурі $LaMgSn_2$ у площині (011)

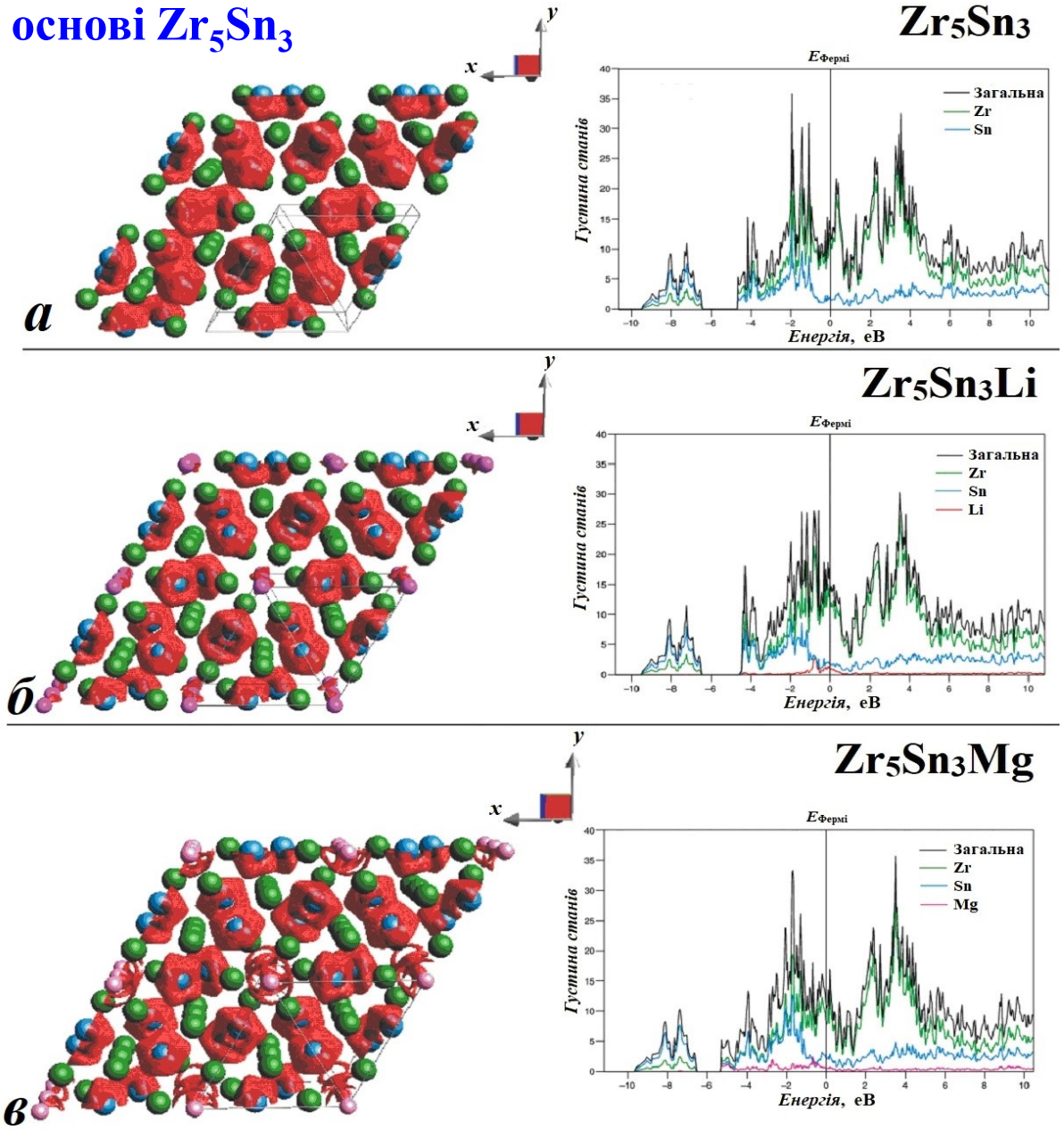


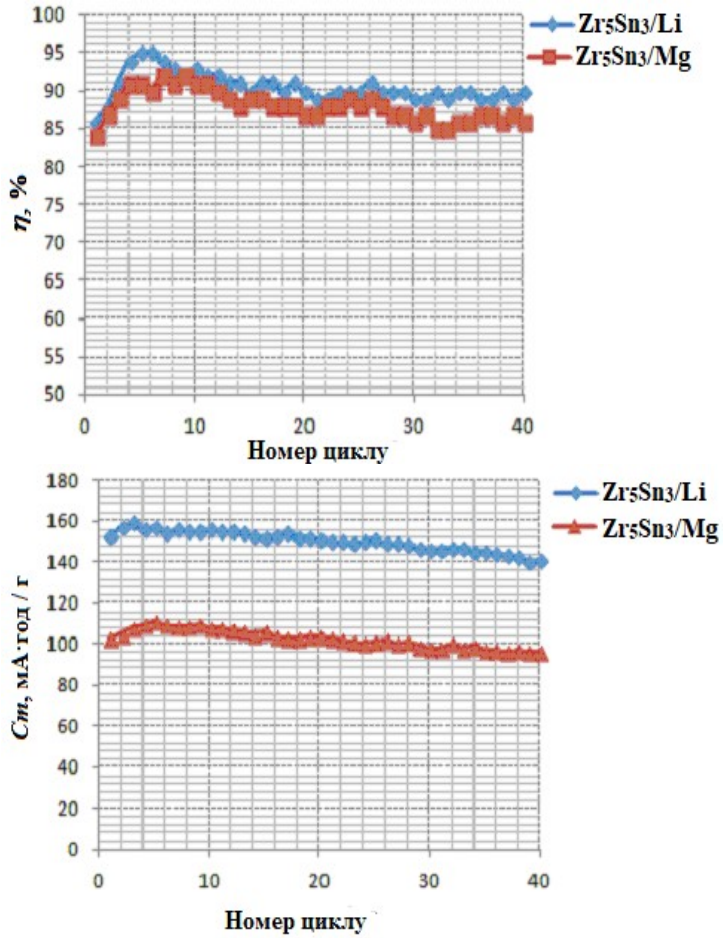
Ізоповерхні функції локалізації електронної густини у структурі $LaMgSn_2$ у площині (011)



Діаграма густини енергетичних станів для сполуки $LaMgSn_2$

Електронна структура та електрохімічні властивості твердих розчинів на основі Zr_5Sn_3





Взаємодія між Li та Zr в октаедрі [$\underline{Li}Zr_6$] (-*iCOHP* = 0,414 еВ)

Взаємодія між Mg та Zr в октаедрі [$\underline{Mg}Zr_6$] (-*iCOHP* = 1,620 еВ)

Функція електронної локалізації для фаз Zr_5Sn_3, Zr_5Sn_3M, M = Li, Mg та діаграма густини станів

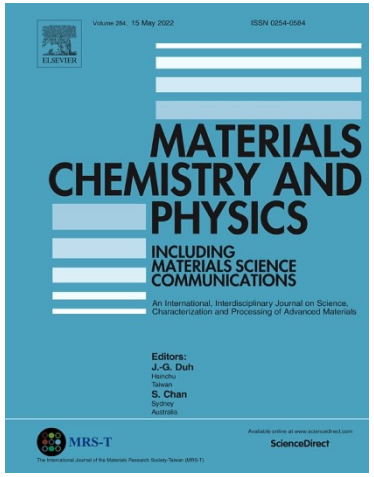
ВИСНОВКИ

1. На основі експериментального визначення складу сплавів встановлено, що вибір методу синтезу магнієвих та літієвих сплавів залежить від компонентного складу зразка. Найбільш придатними методами, які забезпечують найменші втрати магнію, є твердофазний (спікання, використовуючи чисті компоненти чи лігатуру) та сплавляння пресованої шихти з компонентів.
2. За результатами уточнення кристалічної структури методами порошку та монокристалу та аналізу міжатомних віддалей встановлено, що синтезовані сполуки і тверді розчини характеризуються здебільшого металічним типом зв'язку між атомами. У більшості випадків, для обмежених твердих розчинів на основі бінарних фаз спостерігається утворення статистичних сумішей (Li, Al), (Li, Sn), (Li, Sb), (Mg, Sn) чи (Mg, Sb), що пояснюється близькими значеннями їхніх атомних радіусів. Встановлено, що збільшення вмісту *p*-елементів (Sn, Sb) у структурах призводить до появи частки ковалентного зв'язку.
3. Проаналізовано характер взаємодії компонентів у досліджених системах та встановлено, що основний вплив мають розмірні параметри *p*-елементів та структурні характеристики вихідних сполук. У системах $RT\mathrm{In}_{1-x}\mathrm{Al}_x$ (R = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu) встановлено формування шести неперервних твердих розчинів із структурою типу ZrNiAl та визначено кристалічну структуру 7 тетрарних сполук, 4 з яких – нові. Системи $RT\mathrm{In}_{1-x}M_x$ (M = Ga, Ge), $R\mathrm{NiIn}_{1-x}\mathrm{Sb}_x$, на основі сполук еквіатомного складу, характеризуються утворенням 15 обмежених твердих розчинів із структурами типів вихідних сполук. У цих системах досліджено кристалічну структуру 10 сполук, з них 6 – нові. Фази зі структурою типу MgCuAl_2 у системах $R\mathrm{NiIn}_{2-x}\mathrm{Ga}_x$ зазнають структурної трансформації, в результаті якої утворюються нові сполуки змінного складу зі структурою типу PrNiIn_2.
4. Вперше встановлено існування та досліджено кристалічну структуру 22 тетрарних сполук наступних складів: $R\mathrm{Ni}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ (R = Y, Gd–Tm) (СТ $\mathrm{GdNi}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$, ПГ *Pnma*), $R\mathrm{Pt}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ (R = Y, Gd–Yb)(СТ $\mathrm{NdRh}_2\mathrm{Sn}_4$, ПГ *Pnma*) та $R_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_4\mathrm{In}$ (R = Y, Gd–Yb) (СТ $\mathrm{Y}_2\mathrm{Rh}_3\mathrm{Sn}_5$, ПГ $Cmc2_1$). Кристалічну структуру 9 сполук: $\mathrm{GdNi}_2\mathrm{Ga}_{2,89(1)}\mathrm{In}_{1,11(1)}$, $\mathrm{TbNi}_2\mathrm{Ga}_{3,03(1)}\mathrm{In}_{0,97(1)}$, $\mathrm{HoNi}_2\mathrm{Ga}_{3,03(2)}\mathrm{In}_{0,97(2)}$, $\mathrm{GdPt}_2\mathrm{Ga}_{2,95(2)}\mathrm{In}_{1,05(2)}$, $\mathrm{TbPt}_2\mathrm{Ga}_{3,14(2)}\mathrm{In}_{0,86(2)}$, $\mathrm{Gd}_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_4\mathrm{In}$, $\mathrm{Dy}_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_{4,14(2)}\mathrm{In}_{0,86(2)}$, $\mathrm{Tm}_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_{4,21(3)}\mathrm{In}_{0,79(3)}$, $\mathrm{Er}_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_{4,17(3)}\mathrm{In}_{0,83(3)}$ розшифровано методом монокристала, інші представники цих рядів ізоструктурних сполук досліджено методом порошку. Сполуки $R\mathrm{Ni}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$, $R\mathrm{Pt}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ та $R_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_4\mathrm{In}$ є типовими двошаровими структурами і характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (Ni і Pt). Тригональні призми у структурах сполук $R\mathrm{Ni}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ та $R\mathrm{Pt}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ утворюють 4- та 2-х членні групи, а в сполуках $R_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_4\mathrm{In}$ 2-х членні групи призм та їх неперервні ланцюги.
5. Структури сполук $R\mathrm{Ni}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ та $R\mathrm{Pt}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ пов'язані між собою топологічно з утворенням неперервних колон октагонів та пентагональних призм вздовж певних кристалографічних напрямків. У структурах сполук $R_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_4\mathrm{In}$ можна додатково виділити колони тетра- та тригональних призм, які розділяють вищезгадані колони октагонів та пентагональних призм. Структуру сполук $R_2\mathrm{Pt}_3\mathrm{Ga}_4\mathrm{In}$ можна представити як гібридну, утворену комбінацією фрагментів структур сполук RPtGa (СТ TiNiSi) та $R\mathrm{Pt}_2\mathrm{Ga}_3\mathrm{In}$ (СТ $\mathrm{NdRh}_2\mathrm{Sn}_4$).

6. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для зразків системи $TbNiIn_{1-x}Ga_x$ (x = 0,1 – 0,5; 0,9) описується законом Кюрі-Вайса, а розрахунок ефективних магнітних моментів для них підтвердив стабільний стан іона Tb^{3+}. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для сполуки $GdPt_2Ga_3In$ описується модифікованим законом Кюрі-Вайса, а експериментально отримане значення ефективного магнітного моменту (μ_{eff} = 8,28 μ_B) вказує про додаткову обмінну взаємодію 4*f*-5*d* електронів та ступінь окиснення +3 для Gd. Сполуки $Gd_2Pt_3Ga_4In$ та $Tb_2Pt_3Ga_4In$ впорядковуються антиферомагнітно при температурах Нееля 15,8(1) та 26,0(1) K, відповідно.
7. Встановлено, що на ефективність електрохімічного літування досліджених фаз найбільший вплив мають їхня структура та фізико-хімічні характеристики компонентів. Найбільш придатними для електрохімічного літування є фази, які при включенні літію у структури бінарних сполук, утворюються впорядковані тверді розчини – надструктури: Mn_5Si_3 => Hf_5CuSn_3 та $AuCu_3$ => $CaTiO_3$.
8. На основі даних рентгенофазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії зразків після електрохімічного літіювання, встановлено, що здатність до заміщення компонентів сплаву на літій та зменшення ємності електродних матеріалів зростає у ряду: Mg<Al<Sn<<Sb. Процеси заміщення атомів *p*-елементу на Li супроводжуються утворенням Li-вмісних бінарних сполук. Електродний матеріал на основі Zr_5Sn_3 демонструє ємність 160-140 мА·год/г у літій-іонному ХДЕЕ та 110-90 мА·год/г в магній-іонному ХДЕЕ.
9. На основі результатів дослідження кулонівської ефективності гідрування та корозійної стійкості сплавів встановлено, найбільший вплив на їхню корозійну стабільність та ефективність електрохімічних процесів здійснюють *s*- (Li, Mg) та *p*- (Al, Sb) елементи. Максимальне значення кулонівської ефективності, сягає 95 % для мультикомпонентного твердого розчину $Tb_2Ni_{17-x-y}Li_xMg_y$ впродовж 50 циклів дослідження; сплав на основі $Tb_2Ni_{17-3x}Li_xMg_xSb_x$ демонструє кулонівську ефективність на рівні 83 % після 100 циклів дослідження.
10. Квантово-хімічні розрахунки показали, що електронна густина у сполуці LaMgSn сконцентрована навколо атомів Mg та Sn, що може пояснювати деяку ковалентну взаємодію між ними (полікатіонні $La^{\delta+}$, поліаніонні $[MgSn]^{\delta-}$ шари). Густина станів на рівні Фермі для сполуки LaMgSn вказує на домінуючий металічний тип провідності. У сполуці $LaMgSn_2$ виявили частку ковалентного зв'язку, що проявляється в зменшених міжатомних віддалях (Sn1–Sn1) та підвищеній величині енергії між ними (–iCOHP = 1,918 еВ). Густина станів на рівні Фермі вказує на домінуючий металічний тип зв'язку із невеликою часткою ковалентного.
11. Квантово-хімічні розрахунки показали, що для твердих розчинів $Zr_5Sn_3M_x$ (M = Li, Mg) встановлено міцніше зв'язування між атомами Zr та Mg (–iCOHP = 1,62 еВ), ніж між Zr та Li (–iCOHP = 0,414 еВ). Експериментально підтверджено, що сильніша взаємодія між атомами спричиняє слабшу мобільність магнію у фазі та нижні електрохімічні параметри (магніювання-демагніювання).

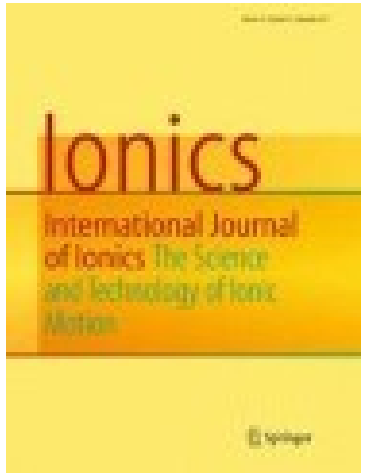
Кількість публікацій за роботою: 34 статті (11 – з них у міжнародних журналах, що входять до наукометричних баз даних Scopus та/або Web of Science). Загальна кількість посилань на публікації авторів/h-індекс роботи, згідно баз даних складає: Web of Science – 27/4, Scopus – 30/4, Google Scholar – 122/7.

Результати роботи опубліковані у рейтингових журналах з високим імпакт-фактором (IF).



IF = 4.05

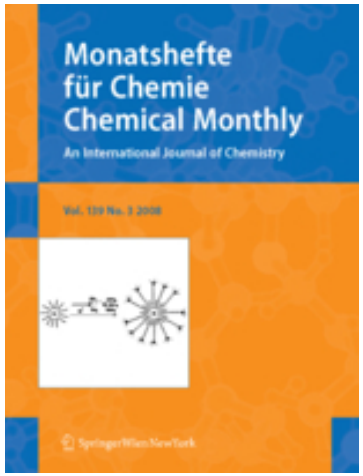
IF = 3.43



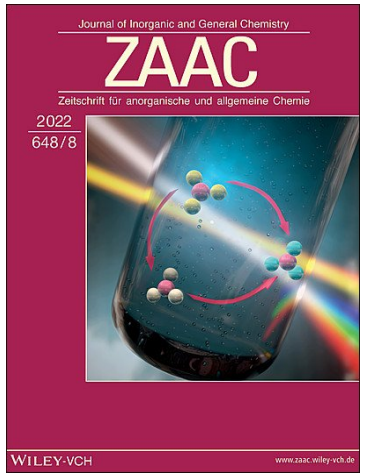
IF = 2.37

IF = 2.36

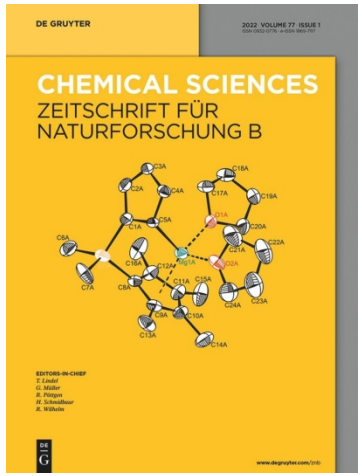
IF = 1.62



IF = 1.35



IF = 1.24



IF = 1.05