

УДК 546.3–19'11

НОВІ МЕТАЛОГІДРИДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ $R_{2-x}Mg_xNi_4$ ДЛЯ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ, І. Ю. ЗАВАЛІЙ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Подано короткий огляд праць про структуру та воденьсорбційні властивості вибраних сплавів типу $R_{2-x}Mg_xNi_4$, де R – рідкісноземельні метали. Проаналізовано переваги їх як електродних матеріалів для хімічних джерел струму. Оцінено взаємозв'язок між їх складом, характером ізотерм та електрохімічними зарядно-розрядними властивостями.

Ключові слова: сплави рідкісноземельних металів, сплави магнію, гідриди, воденьсорбційні властивості, електрохімічні зарядно-розрядні характеристики, електродні матеріали.

Нікель-металогідридні (Ni–MH) батареї сьогодні є найперспективнішими джерелами енергії для електричних транспортних засобів. Вони володіють такими перевагами: високою енергетичною щільністю, високошвидкісною розрядністю, стабільністю за перевантажень, в них відсутні токсичні метали, а також під час електрохімічного процесу не витрачається електроліт. Ці властивості суттєво залежать від природи матеріалу негативного електрода. Здебільшого такі електроди виготовляють зі сплавів на основі перехідних (M) та рідкісноземельних металів (R), що здатні за певних умов зворотно поглинати водень. Як позитивний електрод використовують оксидгидроксид нікелю. Таким чином, роботу Ni–MH батареї описує така струмотвірна реакція: $NiOOH + MH \leftrightarrow Ni(OH)_2 + M$. Багато оглядових праць [1–10] присвячено різним класам сполук та сплавів – матеріалам негативних електродів, де висвітлені їх основні електрохімічні властивості та взаємозв'язок із хімічним та фазовим складом. Характеристики сплавів систем R–Mg–Ni із вмістом 20...25 at.% R проаналізовано раніше [10], а сплавів із вмістом 33,3 at.% R, та, зокрема магніезаміщених складу $R_{2-x}Mg_xNi_4$, розглянемо нижче.

Кристалічна структура бінарних сполук RNi_2 , тернарних фаз $R_{2-x}Mg_xNi_4$ та їх гідридів. Фази RNi_2 , що утворюються із R = La–Sm, спочатку ідентифіковані як такі, що мають кубічну структуру типу $MgCu_2$ (рис. 1) [11, 12]. Прецизійні дослідження, однак, виявили їх дефектний склад $R_{1-\delta}Ni_2$ ($\delta \sim 0,05$) та частково деформовану кубічну структуру типу $TmNi_2$ для R = Ce, Pr, Nd та Sm [13, 14]. У фазі $La_{1-\delta}Ni_2$ ($\delta = 0,125$) вакантні положення впорядковані, а її структуру розглядають як власну із тетрагональною симетрією та складом La_7Ni_{16} [15]. Встановлено, що фази $R_{1-\delta}Ni_2$ здатні поглинати велику кількість водню [13, 15, 16]. Синтезовано низку гідридів, зокрема, $CeNi_2H_{4,4}$ з максимальним його вмістом. Гідрування сплавів $LaNi_2$ та $CeNi_2$ супроводжувалося утворенням аморфної фази, а $NdNi_2$ – кристалічного гідриду з частковим подальшим перетворенням його в аморфну фазу. Кристалічну структуру гідридів (дейтеридів) для R = La, Ce, Pr, Nd та Sm не досліджували. Однак припускали, що їх структура подібна до вивченої $Y_{1-\delta}Ni_2D_{2,6}$ (просторова група $F-43m$) [17], де атоми водню (дейтерію) займають пустоти тетраєдрів [Y_2Ni_2] та [Ni_4].

Рідкісноземельний метал у бінарних сплавах RNi_2 здатен заміщуватись на магній, утворюючи низку тернарних фаз зі структурою типу $AuBe_5$, де за складу $RMgNi_4$ реалізується впорядкований її варіант – тип $MgCu_4Sn$ (рис. 1). Кристалічну структуру цих фаз вивчали рентгенівськими методами порошку або монокристала [18–21]. Їх існування підтвердили діаграми стану потрійних систем $R-Mg-Ni$ для $R = Y, La, Ce, Pr, Nd$ та Gd [22–29]. Встановлено також області гомогенності для фаз із ітрієм, лантаном та гадолінієм: $Y_{1,34-0,72}Mg_{0,66-1,38}Ni_4$, $La_{<2-0,8}Mg_{>0-1,2}Ni_4$ та $Gd_{1,7-0,8}Mg_{0,3-1,2}Ni_4$. Тернарні фази $R_{2-x}Mg_xNi_4$ та сплави, що їх містять, здатні поглинати водень, утворюючи низку гідридів [21, 30–39]. З допомогою нейтронорафічного аналізу вивчено кристалічну структуру деяких дейтеридів [21, 30, 31]. Зокрема, виявлено, що у дейтериді $LaMgNi_4D_{0,75}$ (просторова група $F-43m$) атоми дейтерію займають лише пустоти тетраедрів $[Ni_4]$, орторомбічним дейтеридом $LaMgNi_4D_{3,7}$, $PrMgNi_4D_4$ та $NdMgNi_4D_{3,6}$ (просторова група $Pmn21$) властиве тригонально-біпірамідальне $[R_2MgNi_2]$ та тетрагональне $[RNi_3]$ оточення атомів дейтерію, у дейтеридів із кубічною структурою (просторова група $F-43m$), зокрема у $LaMgNi_4D_{4,85}$, він займає як тригонально-біпірамідальні $[La_2MgNi_2]$, так і тетрагональні $[Ni_4]$ пустоти, а в $Pr_{0,6}Mg_{1,4}Ni_4D_{3,6}$ – лише тетрагональні двох типів $[PrMgNi_2]$ та $[PrNi_3]$.

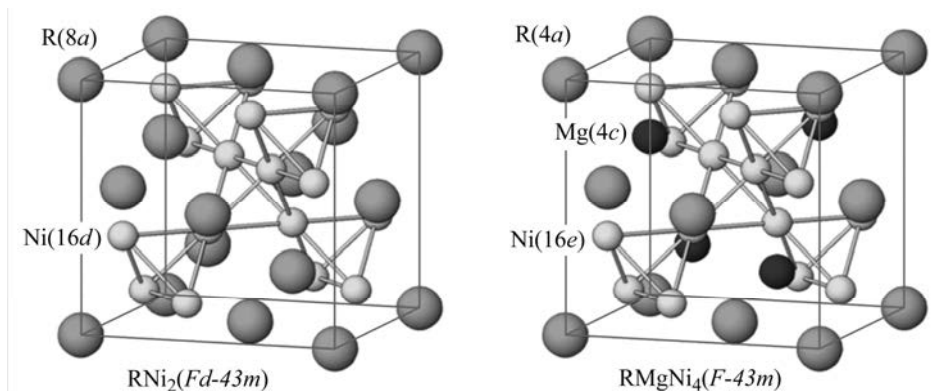


Рис. 1. Структури сполук RNi_2 та $RMgNi_4$.

Fig. 1. Crystal structure of RNi_2 and $RMgNi_4$.

Газове гідрування сплавів. Під час електрохімічних досліджень важливо оцінити ізотерми абсорбції–десорбції водню (PCT-діаграми) систем $R_{2-x}Mg_xNi_4-H_2$, що побудовані при $0...25^\circ C$. Якщо на них рівноважні плато абсорбції–десорбції водню потрапляють у т. зв. “електрохімічне вікно”, обмежене тисками 0,01 та 1 bar, а кількість оборотно поглинутого водню значна ($H/M > 2/3$), то сплав $R_{2-x}Mg_xNi_4$ привертає увагу як матеріал негативного електрода для $Ni-MH$ батарей.

PCT-діаграми водню для сплаву $R_{2-x}Mg_xNi_4$ досліджені досить детально [21, 30, 32–39], зокрема, для складу $RMgNi_4$. Результати для систем $R_{2-x}Mg_xNi_4-H_2$ при різних температурах наведені в табл. 1, а термодинамічні їх параметри – у табл. 2. Для PCT-діаграм систем $RMgNi_4-H_2$ із $R = La, Pr$ та Nd існують два плато, що відповідають утворенню двох насичених гідридів складу $RMgNi_4H_{4\pm\delta}$ та $RMgNi_4H_{6\pm\delta}$. Наприклад, на діаграмі системи $LaMgNi_4-H_2$ при $100^\circ C$ (рис. 2a) згідно з працею [30] нижче 0,01 bar формуються твердий розчин включення $\alpha-LaMgNi_4H_{0,75}$, при ~ 3 bar – орторомбічна фаза $\beta-LaMgNi_4H_{3,7}$, а вище 20 bar – кубічна $\gamma-LaMgNi_4H_{4,85}$. По два плато зафіксували для систем $PrMgNi_4-H_2$ [32] та $NdMgNi_4-H_2$ [33], які досліджували при 0 та $20/25^\circ C$ (рис. 2d, e). Рівноважні плато перетворень $\alpha \leftrightarrow \beta$ та $\beta \leftrightarrow \gamma$ при $0^\circ C$ приблизно відповідають тискам 0,06/0,1

та 55/170 bar (PrMgNi₄/NdMgNi₄). Воднева ємність β та γ гідридів відповідає складу PrMgNi₄H_{3,5}/NdMgNi₄H_{3,2} та PrMgNi₄H_{5,9}/NdMgNi₄H_{5,3}.

Таблиця 1. Ступінь вивченості PCT-ізоTERM у системах R_{2-x}Mg_x(Ni, Co)₄-H₂

Сплав	T _{abs} , °C	T _{des} , °C	Літ-па
LaMgNi ₄	100	–	[30]
	100; 125; 150	100; 125; 150	[35]
	0	0	[33]
	50; 75; 100	50; 75; 100	[39]
PrMgNi ₄	50	50	[38]
	0	0	[33]
	0; 25; 50; 80; 100	0; 25; 50; 80; 100	[32]
Pr _{0,8} Mg _{1,2} Ni ₄	40; 60; 80	40; 60; 80	[32]
Pr _{0,6} Mg _{1,4} Ni ₄	50	50	[38]
	0	0	[33]
	20; 40; 50	20; 40; 50	[32]
NdMgNi ₄	50	–	[21]
	25; 200	25; 200	[37]
	50	50	[34]
	–23; 0; 20	–23; 0; 20	[33]
NdMgNi ₂ Co ₂	50	50	[34]
NdMgNiCo ₃	50	50	[34]
SmMgNi ₄	0	0	[33]
	0; 10; 25	0; 10; 25	[36]
Sm _{0,6} Mg _{1,4} Ni ₄	0	0	[33]

Таблиця 2. Термодинамічні параметри систем R_{2-x}Mg_xNi₄-H₂

Сплав R _{1-x} Mg _x Ni _y	Гідрування		Дегідрування		p _{equil.} при 20...25°C, bar	Літ-па
	ΔH, kJ/mol	ΔS, J/K	ΔH, kJ/mol	ΔS, J/K		
β-LaMgNi ₄	–52,5	–145,6	60,0	155,3	0,025/0,004	[33]
β-PrMgNi ₄	–42,4	–126,8	–	–	0,15/–	[32]
γ-PrMgNi ₄	–19,6	–98,2	–	–	49,4/–	[32]
Pr _{0,8} Mg _{1,2} Ni ₄	–40,3	–128,6	–	–	0,45/–	[32]
Pr _{0,6} Mg _{1,4} Ni ₄	–39,2	–133,0	–	–	1,19/–	[32]
β-NdMgNi ₄	–	–	–	–	3,5/0,16	[37]
γ-NdMgNi ₄	–17,7	–99,4	–	–	250/100	[33]
SmMgNi ₄	–38,1	–128,5	37,8	128,1	1,16/0,45	[36]

Про характер ізоTERM залежно від вмісту магнію у сплавах R_{2-x}Mg_xNi₄ відомо мало [32, 33]. PCT-діаграми для сплавів Pr_{2-x}Mg_xNi₄ (x = 1,0; 1,2 та 1,4) побудовані для тиску до 80 бар у діапазоні 20...100°C (рис. 2c). Зі зростанням в них вмісту магнію підвищується різноважний тиск. З іншого боку, на їх PCT-діагра-

мах, якщо $x = 0,6$ та $0,8$, відсутнє будь-яке плато. Для $\text{Pr}_{1,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_4$ та $\text{Pr}_{1,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_4$ також характерна індукована воднем аморфізація, яка відсутня для зразків із $x = 0,6; 0,8$ та $1,0$. Вміст водню у сплавах $\text{Pr}_{0,6}\text{Mg}_{1,4}\text{Ni}_4$, $\text{Pr}_{0,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_4$ та PrMgNi_4 становить $0,66; 0,71$ та $0,68$ Н/М. Рівноважне плато його сорбції–десорбції при 0°C для сплаву $\text{Sm}_{0,6}\text{Mg}_{1,4}\text{Ni}_4$, який поглинає водень до складу $\text{Sm}_{0,6}\text{Mg}_{1,4}\text{Ni}_4\text{H}_{3,5}$, вище, ніж для SmMgNi_4 (рис. 2g, h), що поглинає його до складу $\text{SmMgNi}_4\text{H}_{4,2}$.

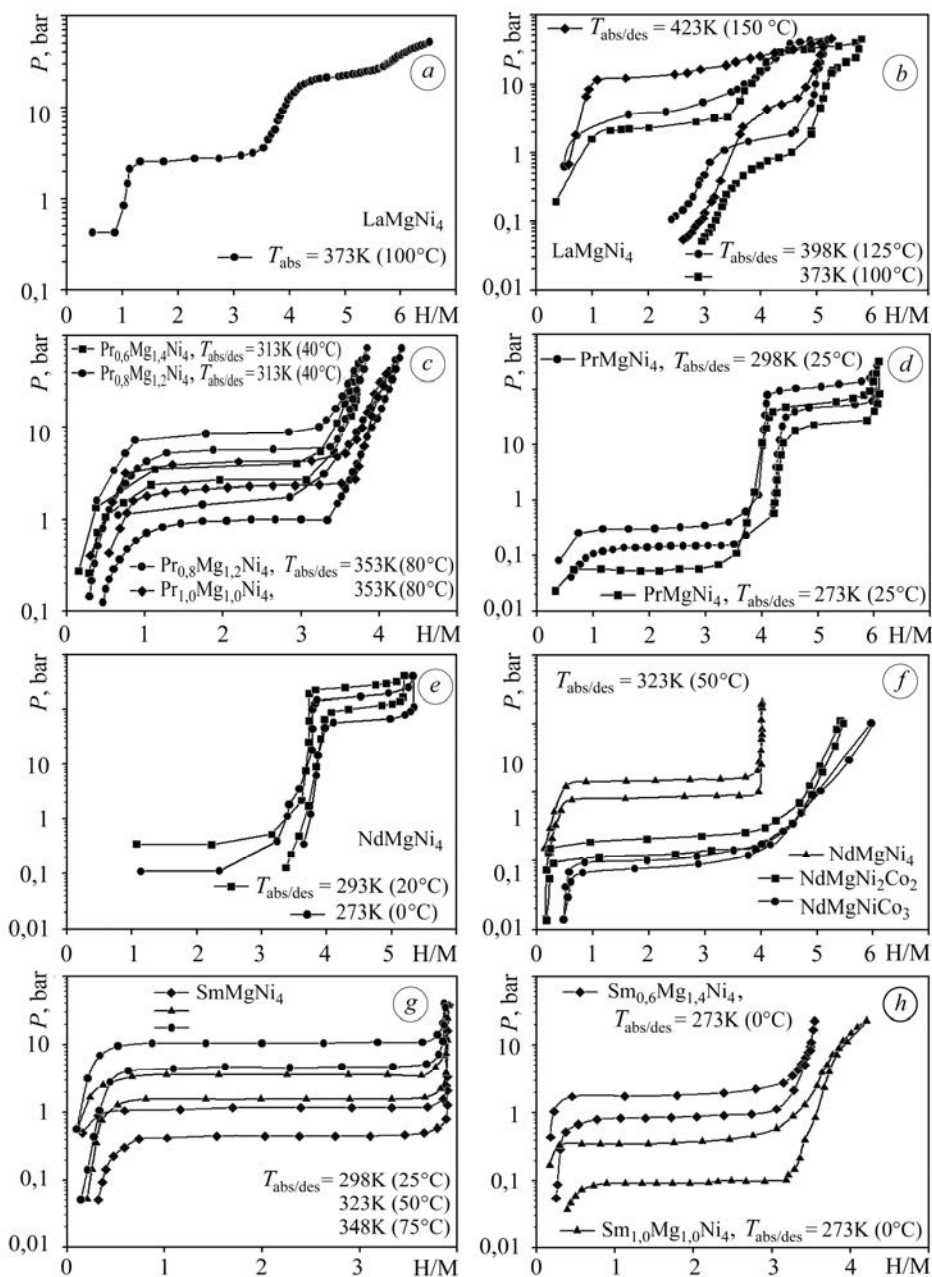


Рис. 2. Ізотерми абсорбції–десорбції водню для систем $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4\text{-H}_2$.

Fig. 2. PCT isotherms for the $\text{RMgNi}_4\text{-H}_2$ systems.

Ізотерми абсорбції–десорбції водню для сплавів $\text{NdMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$, де частину нікелю замінювали на кобальт, досліджували при 50°C та тиску $0,15\dots 20$ bar (рис. 2f) [34]. Всі три зразки із $x = 0, 2$ та 3 мають рівноважне плато до 4 Н/ф.у.,

що відповідає $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворенню гідридів. Рівноважний тиск та відношення $P_{\text{abs}}/P_{\text{des}}$ гістерезису зменшується зі збільшенням вмісту кобальту. Максимальну ємність водню зафіксували у зразку $\text{NdMgNiCo}_3\text{H}_{6,2}$.

Тиск рівноважного плато під час заміщення атомів у сплавах $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4$ зростає зі зменшенням параметрів ґратки, а також зі збільшенням атомного номера рідкісноземельного елемента [33]. Тиски рівноважного плато абсорбції–десорбції водню при кімнатній температурі (табл. 2) для більшості систем $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4\text{–H}_2$ частково потрапляють в “електрохімічне вікно”, однак, обмежені кількістю поглинутого/виділеного водню, що становить менше 4 Н/М. Таким чином, електрооди, виготовлені із вказаних сплавів, повинні електрохімічно циклуватися, а їх практична ємність не перевищувати 300 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$.

Електрохімічні дослідження електродів. Електрохімічні властивості сплавів RMgNi_4 вивчали раніше [35, 37, 40, 41–45]. Їх готували індукційним виплавленням або спіканням, у деяких випадках зразки додатково гомогенізували відпалом. Частину зразків мололи, використовуючи високоенергетичні кульові млини. Електрохімічні властивості електродів із виготовлених так матеріалів на основі вибраних RMgNi_4 сплавів подано в табл. 3, а їх циклічну стабільність ілюструє рис. 3.

Електрохімічні характеристики цих сплавів залежно від природи рідкісноземельного елемента вивчали в працях [37, 40]. Їх отримували спіканням при 700°C [37]. Розрядна ємність сплавів спадає в ряду $\text{NdMgNi}_4 > \text{LaMgNi}_4 > \text{PrMgNi}_4 > \text{CeMgNi}_4$ від 200 до 78 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$. Найкраща циклічна стабільність сплавів NdMgNi_4 ($S_{30} = 91\%$) та PrMgNi_4 ($S_{30} = 87\%$) (рис. 3a). Сплави RMgNi_4 отримали методом спікання з подальшим помолом 50 h [40]. Їх розрядна ємність зменшується в ряду $\text{LaMgNi}_4 > \text{NdMgNi}_4 > \text{CeMgNi}_4 > \text{PrMgNi}_4$ від 388 до 194 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$. Найбільш циклічно стабільний сплав LaMgNi_4 ($S_9 = 74\%$) (рис. 3b). Вплив часу помолу на його розрядні властивості вивчали у праці [42]. Сплави отримували спіканням і помолом від 1 до 40 h. З тривалістю помолу розрядна ємність зростає від 300 до 390 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$. Циклічна стабільність невисока, і у восьмому циклі в середньому становить 75% (рис. 3c).

Вплив заміщення нікелю на кобальт у сплавах RMgNi_4 на електрохімічні властивості висвітлено у працях для $\text{R} = \text{La}$ [35, 43] та $\text{R} = \text{Nd}$ [34, 44]. Досліджували [35] сплави складу $\text{LaMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ ($x = 0\text{--}0,5$). Зразки отримували левітаційним виплавленням. Після додавання кобальту розрядна ємність дещо підвищилась, а поліпшення циклічної стабільності не виявили (рис. 3d). Сплави $\text{LaMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ ($x = 0; 0,33; 0,67$ та 1), отримані методом спікання та довготривалим відпалом при 500°C , вивчено в праці [43]. Досліджували розтерті у ступці порошки із фракцією не більше 80 μm та мелені впродовж 25 h. Максимальну початкову розрядну ємність мали розтерті сплави (218...302 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$) порівняно із меленими (92...134 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$) (рис. 3e). Виявили, що вміст кобальту впливає на електродні характеристики: підвищеною розрядною ємністю володіє розтертий сплав із $x = 0,33$. Циклічна стабільність дещо вища у мелених сплавах. Сплави $\text{NdMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ ($x = 0\text{--}1$) отримали [44] спіканням. Після помолу 50 h вони аморфізуються та збільшується їх розрядна ємність проти кристалічних зразків. З додаванням кобальту розрядна ємність понижуються (для кристалічних із $x = 0\text{--}1$ становить 256...204 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, для мелених 396...314 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$) та незначно підвищується циклічна стабільність (для кристалічних із $x = 0,6$ $S_{50} = 78\%$, для мелених із $x = 0,4$ $S_{50} = 87\%$) (рис. 3f). Спечені та відпалені сплави $\text{NdMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ із $x = 0; 1; 2$ та 3 досліджені раніше [34]. Найвищі розрядні характеристики має зразок зі сплавом NdMgNi_3Co . Його максимальна розрядна ємність $C = 261$ $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, а циклічна стабільність $S_{20} = 99\%$ (рис. 3g).

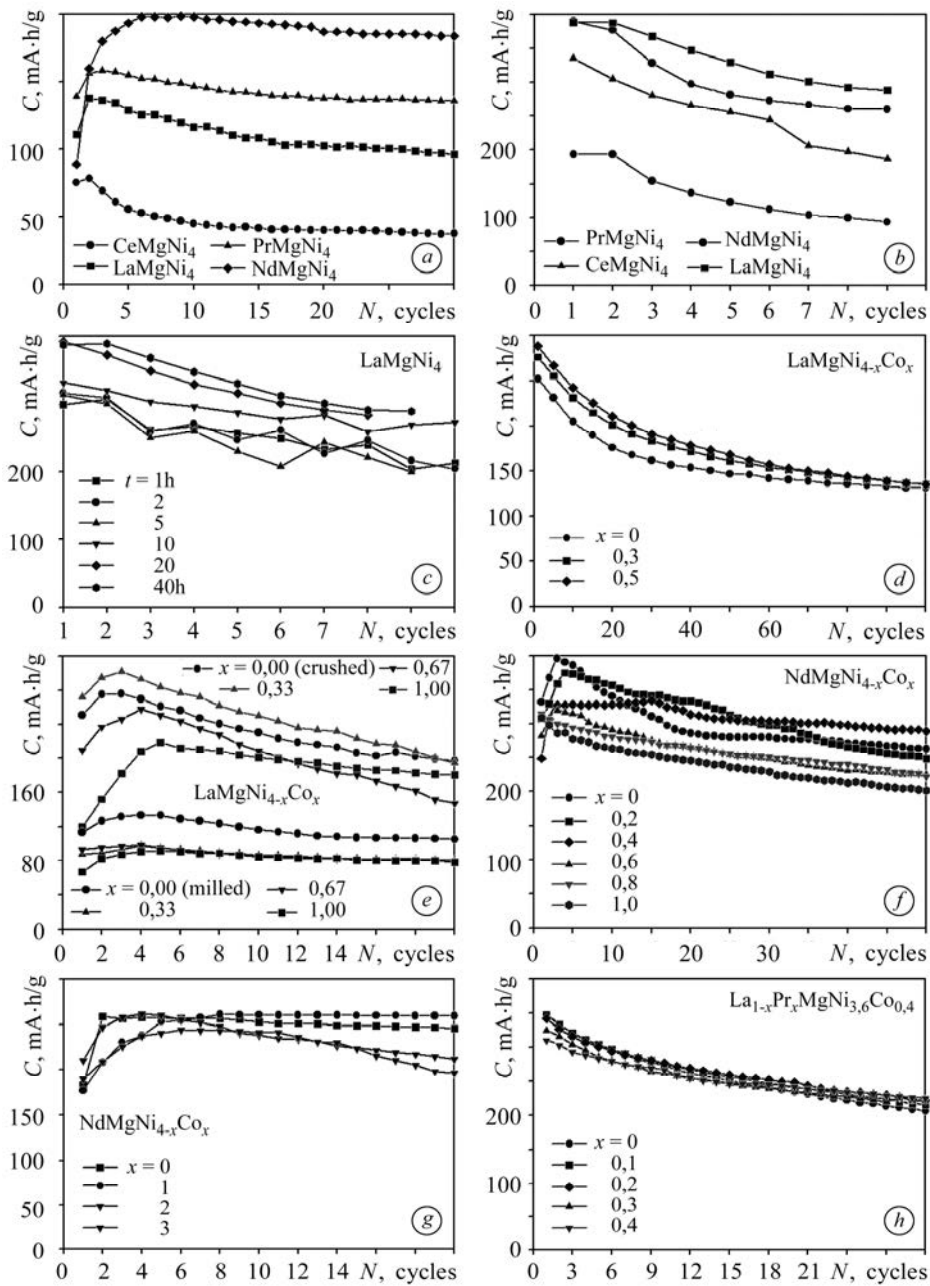


Рис. 3. Циклічна стабільність сплавів RMgNi_4 .

Fig. 3. Cyclic stability of the RMgNi_4 alloys.

Вплив на електрохімічні властивості заміщення рідкісноземельного елемента на інший досліджували [45] для сплавів $\text{La}_x\text{Pr}_{1-x}\text{MgNi}_{3,6}\text{Co}_{0,4}$ ($x = 0-0,4$), отриманих індукційним виплавлянням. Виявили, що розрядна ємність спадає після заміни лантану празеодимом (від 347 до 310 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$), а циклічна стабільність та високошвидкісна розрядність (HRD) поліпшуються від 45 до 53% (S_{300}) та від 35 до 64% (густина струму розряду $I_{\text{HRD}} = 1500 \text{ mA}$) відповідно (рис. 3h). Встановили також, що у цьому ряду сплавів гранична густина струму спочатку зростає, а потім спадає; густина струму обміну, навпаки, спочатку спадає, а далі зростає.

Таблиця 3. Властивості електродних матеріалів на основі сплавів RMgNi₄

Сплав	Метод синтезу сплаву*	Компактування електрода**	Струм заряду / розряду, mA/g	Максимальна розрядна ємність, mAh/g	Циклічна стабільність S _N , %	Літ-ра
LaMgNi ₄	LM, HT 800°C / 10 h	1:4 Ni, CP 10 mm / 15 MPa	120 (4 h) / 120	132	52 (S ₁₀₀)	[35]
LaMgNi _{3,7} Co _{0,3}	LM, HT 800°C / 10 h	1:4 Ni, CP 10 mm / 15 MPa	120 (4 h) / 120	136	49 (S ₁₀₀)	[35]
LaMgNi _{3,5} Co _{0,5}	LM, HT 800°C / 10 h	1:4 Ni, CP 10 mm / 15 MPa	120 (4 h) / 120	135	47 (S ₁₀₀)	[35]
NdMgNi ₄	SP, HT 850°C / 8 h	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	256	57 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,8} Co _{0,2}	SP, HT 850°C / 8 h	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	244	72 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,6} Co _{0,4}	SP, HT 850°C / 8 h	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	237	66 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,4} Co _{0,6}	SP, HT 850°C / 8 h	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	220	78 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,2} Co _{0,8}	SP, HT 850°C / 8 h	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	206	76 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi ₃ Co	SP, HT 850°C / 8 h	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	204	62 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi ₄	SP, HT 850°C / 8 h, BM (400 rpm, 40:1, 50 h)	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	396	66 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,8} Co _{0,2}	SP, HT 850°C / 8 h, BM (400 rpm, 40:1, 50 h)	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	374	66 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,6} Co _{0,4}	SP, HT 850°C / 8 h, BM (400 rpm, 40:1, 50 h)	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	332	87 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,4} Co _{0,6}	SP, HT 850°C / 8 h, BM (400 rpm, 40:1, 50 h)	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	320	70 (S ₅₀)	[44]
NdMgNi _{3,2} Co _{0,8}	SP, HT 850°C / 8 h, BM (400 rpm, 40:1, 50 h)	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	314	70 (S ₅₀)	[44]

NdMgNi ₃ Co	SP, HT 850°C / 8 h, BM (400 rpm, 40:1, 50 h)	1:2 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (4,5 h) / 100	297	68 (S ₅₀)	[44]
LaMgNi ₄ (1 h)	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 1 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	300	80 (S ₈)	[42]
LaMgNi ₄ (10 h)	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 10 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	331	78 (S ₈)	[42]
LaMgNi ₄ (20 h)	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 20 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	392	72 (S ₈)	[42]
LaMgNi ₄ (40 h)	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 40 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	389	75 (S ₈)	[42]
LaMgNi ₄	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 50 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	388	74 (S ₉)	[40]
CeMgNi ₄	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 50 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	334	55 (S ₉)	[40]
PrMgNi ₄	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 50 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	194	48 (S ₉)	[40]
NdMgNi ₄	SP, HT 400/500/600°C / 3 h, BM (400 rpm, 25:1, 50 h)	1:1 Cu / 0,5% PVC, PNF&CP	150 (3 h) / 30	391	67 (S ₉)	[40]
LaMgNi ₄	SP, HT 700°C / 5 h	1:2 Cu / FTFE, PNF&CP	150 (3,5 h) / 50	138	70 (S ₃₀)	[37]
CeMgNi ₄	SP, HT 700°C / 5 h	1:2 Cu / FTFE, PNF&CP	150 (3,5 h) / 50	78	49 (S ₃₀)	[37]
PrMgNi ₄	SP, HT 700°C / 5 h	1:2 Cu / FTFE, PNF&CP	150 (3,5 h) / 50	158	87 (S ₃₀)	[37]
NdMgNi ₄	SP, HT 700°C / 5 h	1:2 Cu / FTFE, PNF&CP	150 (3,5 h) / 50	200	91 (S ₃₀)	[37]
LaMgNi _{3,6} Co _{0,4}	IM	1:4 Ni, CP 15 mm / 25 MPa	60 (7,5) / 60 300 (1,5 h) / 300	347 257	59 (S ₃₀) 45 (S ₃₀₀)	[45]

$\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{MgNi}_{3,6}\text{Co}_{0,4}$	IM	1:4 Ni, CP 15 mm / 25 MPa	60 (7,5) / 60 300 (1,5 h) / 300	346 288	62 (S_{30}) 43 (S_{300})	[45]
$\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{MgNi}_{3,6}\text{Co}_{0,4}$	IM	1:4 Ni, CP 15 mm / 25 MPa	60 (7,5) / 60 300 (1,5 h) / 300	342 280	65 (S_{30}) 47 (S_{300})	[45]
$\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{MgNi}_{3,6}\text{Co}_{0,4}$	IM	1:4 Ni, CP 15 mm / 25 MPa	60 (7,5) / 60 300 (1,5 h) / 300	324 271	68 (S_{30}) 49 (S_{300})	[45]
$\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{MgNi}_{3,6}\text{Co}_{0,4}$	IM	1:4 Ni, CP 15 mm / 25 MPa	60 (7,5) / 60 300 (1,5 h) / 300	310 274	72 (S_{30}) 53 (S_{300})	[45]
NdMgNi ₄	SP / HT	1:3 Ni, CP	50 / 50	259	95 (S_{20})	[34]
NdMgNi ₃ Co	SP / HT	1:3 Ni, CP	50 / 50	261	99 (S_{20})	[34]
NdMgNi ₂ Co ₂	SP / HT	1:3 Ni, CP	50 / 50	261	81 (S_{20})	[34]
NdMgNiCo ₃	SP / HT	1:3 Ni, CP	50 / 50	244	80 (S_{20})	[34]
LaMgNi ₄	SP / HT	1:3 Ni, CP	100 / 100	276	71	[43]
LaMgNi _{3,67} Co _{0,33}	SP / HT	1:3 Ni, CP	100 / 100	302	64	[43]
LaMgNi _{3,33} Co _{0,67}	SP / HT	1:3 Ni, CP	100 / 100	258	57	[43]
LaMgNi ₃ Co	SP / HT	1:3 Ni, CP	100 / 100	218	83	[43]
LaMgNi ₄	SP / HT, BM	1:3 Ni, CP	100 / 100	134	79	[43]
LaMgNi _{3,67} Co _{0,33}	SP / HT, BM	1:3 Ni, CP	100 / 100	98	82	[43]
LaMgNi _{3,33} Co _{0,67}	SP / HT, BM	1:3 Ni, CP	100 / 100	99	82	[43]
LaMgNi ₃ Co	SP / HT, BM	1:3 Ni, CP	100 / 100	92	86	[43]

* IM / IM (lavitation / induction melting) – левітаційне / індукційне виплавлення, HT (heat treatment) – гомогенізувальний відпал, SP (sintering pressed tablets/powders) – спікання (мелених) порошків, BM (ball milling) – помол; ** CP (cold press) – пресування, PNF (pasting on nickel foam) – пастивання / полімеризація на нікелевій губці; N – шккли.

Отже, динаміку електрохімічних процесів електродів визначає не тільки опір переносу заряду, а й дифузійна рухливість водневих атомів.

Таким чином, електрохімічні властивості сплавів суттєво різняться не тільки складом, але й способом приготування електродів. Найоптимальнішими характеристиками володіють сплави на основі LaMgNi_4 та NdMgNi_4 . Однак є значні розбіжності між ємністю електродів, виготовлених із мелених та розтертих порошків. Наприклад, згідно з працею [42] зі збільшенням часу помелу ємність сплаву LaMgNi_4 зростає, що суперечить результатам праці [43]. Ємність електродів із мелених сплавів у 2,8 рази менша, ніж розтертих. Подібне спостерігали для GdMgNi_4 [46]. Максимальна ємність електрода із розтертого сплаву становила $70 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, а меленого – лише $9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

ВИСНОВКИ

Тернарні сплави RMgNi_4 привертають увагу як матеріали для Ni–MH батарей. Максимальна розрядна їх ємність досягає до $400 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ і суттєво залежить не тільки від складу, а й методу виготовлення та обробки. Циклічна їх стабільність, як і інших магнієвмісних сплавів, обмежена корозійною тривкістю. Дещо підвищити її, як правило, вдається легуванням, наприклад, частковим заміщенням нікелю на кобальт. Слід також з'ясувати вплив помелу сплавів та умови його виконання на ємність електродів, оскільки в літературі зустрічаються розбіжності та не визначено їх природу. Актуальним залишаються дослідження з модифікації сплавів RMgNi_4 , щоб поліпшити розрядні характеристики.

РЕЗЮМЕ. Приведен краткий обзор работ о структуре и водородсорбционных свойствах выбранных сплавов типа $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4$, где R – редкоземельные металлы. Проанализированы их преимущества как электродных материалов для химических источников тока. Оценена взаимосвязь между их составом, характером изотерм и электрохимическими зарядно-разрядными характеристиками.

SUMMARY. A brief overview of researches on the structure and hydrogen sorption properties of selected $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4$ (R – rare earth metals) alloys is given. Their application as electrode materials for nickel–metal hydride battery is discussed. The relationship between structure of $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4$, character of PCT diagrams and electrochemical charge-discharge characteristics is analyzed.

1. *Electrochemical behavior of metal hydrides* / J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Koczyk, M. Beltowska-Brzezinska // J. Solid State Electrochem. – 2001. – 5. – P. 229–249.
2. *Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries* / F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan // Appl. Phys. A. – 2001. – 72. – P. 225–238.
3. *Петруй О. А., Левин Э. Е.* Водородаккумулирующие материалы в электрохимических системах // Росс. хим. журн. – 2006. – 6. – С. 115–119.
4. *Notten P. H. L. and Latroche M.* Secondary batteries – Nickel systems, Nickel–Metal Hydride: Metal Hydrides, Reference Module in Chemistry // Molecular Sci. and Chem. Eng., from Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – 2009. – P. 502–521.
5. *Zhao X. and Ma L.* Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – 34. – P. 4788–4796.
6. *Rare earth–Mg–Ni–based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries* / Y. Liu, Y. Cao, L. Huang, M. Gao, H. Pan // J. Alloys Compd. – 2011. – 509 (3). – P. 675–686.
7. *Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries* / Y. Liu, H. Pan, M. Gao, Q. Wang // J. Mater. Chem. – 2011. – 21. – P. 4743–4755.
8. *Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review* / M. Tliha, C. Khaldi, S. Boussami, N. Fenineche, O. El-Kedim, H. Mathlouthi, J. Lamloumi // J. Solid State Electrochem. – 2014. – 18. – P. 577–593.
9. *Солонін Ю. М.* Металогідридні сплави для хімічних джерел струму // Фізико-технічні проблеми матеріалознавства НАНУ, ОРТГН. – К., 2015. – Т. 2. – С. 232–253.

10. *Вербовицький Ю. В., Завалій І. Ю.* Нові металогідридні електродні матеріали на основі сплавів $R_{1-x}Mg_xNi_{3-4}$ для хімічних джерел струму // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 4. – С. 7–18.
(*Verbovyts'kyi Yu. V. and Zavalii I. Yu.* New metal-hydride electrode materials based on $R_{1-x}Mg_xNi_{3-4}$ alloys for chemical current sources // Materials Science. – 2015. – **51**, № 4. – P. 443–456.)
11. *Vogel R., Fülling W.* Über die Systeme Cer–Nickel, Lanthan–Nickel, Praseodym–Nickel und Cer–Kobalt // Z. Metallkd. – 1947. – **38**. – P. 97–103.
12. *Wernick J. H. and Geller S.* Rare–Earth Compounds with the $MgCu_2$ Structure // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1960. – **218**. – P. 866–868.
13. *Latroche M., Paul-Boncour V., and Percheron-Guegan A.* Structural instability in $R_{1-x}Ni_2$ compounds and their hydrides (R = Y, Rare earth) // Z. Phys. Chem. – 1993. – **179**. – P. 261–268.
14. *Homogeneity range and order–disorder transitions in $R_{1-x}Ni_2$ Laves phase compounds* / V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, M. Latroche, S. Heathman // Intermetallics. – 2006. – **14**. – P. 483–490.
15. *Structural characterization of RNi_2 (R = La, Ce) intermetallic compounds and their hydrides* / V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, M. Diaf, J. C. Achard // J. Less-Common Met. – 1987. – **131**. – P. 201–208.
16. *Shilov A. L.* The thermodynamic instability and structure of the hydrides of intermetallic compounds // Russ. J. Inorg. Chem. – 1991. – **36**. – P. 1256–1261.
17. *Structure of $Y_{0.95}Ni_2$ and its hydride* / A. Percheron-Guegan, V. Paul-Boncour, M. Latroche, J. C. Achard, F. Bouree-Vigneron // J. Less-Common Met. – 1991. – **172–174**. – P. 198–205.
18. *X-ray/neutron diffraction studies and ab initio electronic structure of $CeMgNi_4$ and its hydride* / J. G. Roquefere, S. F. Matar, J. Huot, J. L. Bobet // Solid State Sci. – 2009. – **11**. – P. 1971–1978.
19. *Kadir K., Noreus D., and Yamashita I.* Structural determination of $AMgNi_4$ (where A = Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the $AuBe_5$ type structure // J. Alloys Compd. – 2002. – **245**. – P. 140–143.
20. *Structure, homogeneity ranges, magnetic, and electrical properties of the ordered Laves phases $RENi_4Mg$ with $MgCu_4Sn$ type structure* / S. Linsinger, M. Eul, Ch. Schwickert, R. Decourt, B. Chevalier, U. Ch. Rodewald, J.-L. Bobet, R. Pöttgen // Intermetallics. – 2011. – **19**. – P. 1579–1585.
21. *Guénéé L., Favre-Nicolin V., and Yvon K.* Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds $LaNi_4Mg$ and $NdNi_4Mg$ // J. Alloys Compd. – 2003. – **348**. – P. 129–137.
22. *Yao Q., Zhou H., and Wang Z.* The isothermal section of the phase diagram of the ternary system Y–Mg–Ni at 673 K in the region 50–100 at.% Ni // J. Alloys Compd. – 2006. – **421**. – P. 117–119.
23. *Mezbahul-Islam M., Kevorkov D., and Medraj M.* Experimental study of the Mg–Ni–Y system at 673 K using diffusion couples and key alloys // Metals. – 2015. – **5**. – P. 1746–1769.
24. *De Negri S., Giovannini M., and Saccone A.* Phase relationships of the La–Ni–Mg system at 500°C from 0 to 66.7 at.% Ni // J. Alloys Compd. – 2005. – **297**. – P. 126–134.
25. *De Negri S., Giovannini M., and Saccone A.* Phase relationships of the La–Ni–Mg system at 500°C from 66.7 to 100 at.% Ni // J. Alloys Compd. – 2007. – **439**. – P. 109–113.
26. *Zhou H., Wang Y., and Yao Q.* The 673 and 1123 K isothermal sections (partial) of the phase diagram of the Ce–Mg–Ni ternary system // J. Alloys Compd. – 2006. – **407**. – P. 129–131.
27. *The 773 and 1123 K isothermal sections of the phase diagram of the Mg–Ni–Pr ternary system* / H. Zhou, X. Xu, G. Cheng, Z. Wang, S. Zhang // J. Alloys Compd. – 2005. – **386**. – P. 144–146.
28. *The isothermal sections of the phase diagram of the Nd–Mg–Ni ternary system at 1123 and 673K (Ni-rich part)* / H. Zhou, S. Zhang, Q. Yao, W. Li // J. Alloys Compd. – 2007. – **429**. – P. 116–118.
29. *Phase equilibria in the Gd–Ni binary and Mg–Ni–Gd ternary systems* / G. Xu, Y. Cui, H. Fei, L. Zhang, F. Zheng, L. Liu, Z. Jin // Z. Metallkd. – 2012. – **103**. – P. 1179–1187.
30. *Chotard J., Sheptyakov D., and Yvon K.* Hydrogen induced site depopulation in the $LaMgNi_4$ –hydrogen system // Z. Kristallogr. – 2008. – **223**. – P. 690–696.

31. *Crystal structure and local structure of Mg_{2-x}Pr_xNi₄ (x = 0.6 and 1.0) deuteride using in situ neutron total scattering / K. Sakaki, N. Terashita, H. Kim, T. Proffen, E. H. Majzoub, S. Tsunokake, Y. Nakamura, E. Akiba // Inorg. Chem. – 2013. – 52. – P. 7010–7019.*
32. *Hydrogenation properties of ternary intermetallic compounds Mg_{2-x}Pr_xNi₄ / N. Terashita, K. Sakaki, S. Tsunokake, Y. Nakamura, E. Akiba // Mat. Trans. – 2012. – 53. – P. 513–517.*
33. *Effect of rare earth elements and alloy composition on hydrogenation properties and crystal structures of hydrides in Mg_{2-x}RE_xNi₄ / K. Sakaki, N. Terashita, S. Tsunokake, Y. Nakamura, E. Akiba // J. Phys. Chem. C. – 2012. – 116. – P. 19156–19163.*
34. *Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of NdMgNi₄ alloy / V. V. Shtender, R. V. Denys, V. Paul-Boncour, Yu. V. Verbovytsky, I. Yu. Zavaliy // J. Alloys Compd. – 2015. – 639. – P. 526–532.*
35. *Preparation of LaMgNi_{4-x}Co_x alloys and hydrogen storage properties / J. Tan, X. Zeng, J. Zou, X. Wu, W. Ding // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2013. – 23. – P. 2307–2311.*
36. *Comparative investigations on hydrogen absorption–desorption properties of Sm–Mg–Ni compounds: The effect of [SmNi₅]/[SmMgNi₄] unit ratio / Q. Zhang, Z. Chen, Y. Li, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu // J. Phys. Chem. C. – 2015. – 119. – P. 4719–4727.*
37. *Effect of sintering conditions on the formation of single-phase NdMgNi₄ compound and its hydrogen storage properties / Z. M. Wang, H. Zhou, R. P. Zou, Q. Yao // J. Alloys Compd. – 2007. – 429. – P. 260–263.*
38. *In situ X-ray diffraction study of phase transformation of Mg_{2-x}Pr_xNi₄ during hydrogenation and dehydrogenation (x = 0.6 and 1.0) / K. Sakaki, N. Terashita, S. Tsunokake, Y. Nakamura, E. Akiba // J. Phys. Chem. C. – 2012. – 116. – P. 1401–1407.*
39. *Hydrogen storage properties of LaMgNi_{3.6}M_{0.4} (M = Ni, Co, Mn, Cu, Al) alloys / T. Yang, T. Zhai, Z. Yuan, W. Bu, S. Xu, Y. Zhang // J. Alloys Compd. – 2014. – 617. – P. 29–33.*
40. *Preparation and electrode properties of new ternary alloys: REMgNi₄ (RE = La, Ce, Pr, Nd) / Z. M. Wang, H. Y. Zhou, G. Cheng, Z. F. Gu, A. B. Yu // J. Alloys Compd. – 2004. – 384. – P. 279–282.*
41. *Hydrogen storage properties of new ternary alloys: PrMg₂Ni₉ and PrMgNi₄ / X. Xu, H. Y. Zhou, R. P. Zou, S. L. Zhang, Z. M. Wang // J. Alloys Compd. – 2005. – 396. – P. 247–250.*
42. *Preparation of LaMgNi₄ alloy and its electrode properties / Z. M. Wang, H. Y. Zhou, Z. F. Gu, G. Cheng, A. B. Yu // J. Alloys Compd. – 2004. – 377. – P. L7–L9.*
43. *Електроодні матеріали на основі сплавів LaMgNi_{4-x}Co_x (0 ≤ x ≤ 1) / Ю. В. Вербо-вицький, В. В. Штендер, П. Я. Лютий, І. Ю. Завалій // Порошкова металургія. – 2016. – 9/10. – С. 71–80.*
44. *Preparation and electrode properties of NdMgNi_{4-x}Co_x hydrogen storage alloys / S. Zhang, H. Zhou, Z. Wang, R. P. Zou, H. Xu // J. Alloys Compd. – 2005. – 398. – P. 269–271.*
45. *An investigation on electrochemical and gaseous hydrogen storage performances of as-cast La_{1-x}Pr_xMgNi_{3.6}Co_{0.4} (x = 0–0.4) alloys / T. Zhai, T. Yang, Z. Yuan, Y. Zhang // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – 39. – P. 14282–14287.*
46. *Structural, magnetic, electrochemical and hydrogen absorption properties of Gd_yMg_{2-y}Ni_{4-x}Al_x compounds with 0.4 < y < 2 and 0 < x < 1.2 / J.-G. Roquefere, B. Chevalier, R. Pöttgen, N. Terashita, K. Asano, E. Akiba, J.-L. Bobet // Intermetallics. – 2008. – 16. – P. 179–187.*

Одержано 09.09.2016