

УДК 546.3-19'11

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.098>

Юрій ВЕРБОВИЦЬКИЙ, Ігор ЗАВАЛІЙ, Павло ЛЮТИЙ, Тарас ЗАСАДНИЙ

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИБРАНИХ СПЛАВІВ $RMgM_4$ ($R = Y, Ce$; $M =$ ПЕРЕХІДНИЙ МЕТАЛ)

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова 5, 790060, Львів, Україна
e-mail: xintermetallics@gmail.com*

Нові сплави $RMgM_4$ ($R = Y, Ce$; $M = Ni, Cu, Co, Fe, Mn$) синтезовано методом порошкового спікання, досліджено їхню кристалічну структуру та воденьсорбційні властивості. Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено їхню кристалічну структуру (структурний тип $MgCu_4Sn$). Для трьох сплавів синтезовані гідриди з орторомбічною та кубічною структурами. Для вибраних сплавів виготовлено електродні матеріали й отримано їхні основні електрохімічні характеристики: максимальну розрядну ємність і циклічну стабільність. Найкращими електрохімічними параметрами характеризуються електроди на основі сплавів $YMgNi_{4-x}Fe_x$. Отримані результати порівнювали зі спорідненими сполуками.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, магній, сплави, спікання, гідриди, кристалічна структура, електрохімічні властивості.

Вступ

Сплави La–Mg–Ni вже давно зарекомендували себе як практично значущі воденьсорбційні матеріали, які знайшли широке застосування для виготовлення акумуляторів водню та електродів металогідридних батарей [1–2]. Як відомо, легування є одним із методів поліпшення експлуатаційних характеристик [3]. Заміщення лантану та нікелю на інші елементи веде до зростання корозійної стійкості матеріалів, здатності сплавів оборотно поглинати більше водню, розрядної ємності електродних матеріалів тощо [4–9]. Для з'ясування впливу різних компонентів останнім часом інтенсивно досліджують окремі системи РЗМ–магній–перехідний метал та їхні сплави в широкому концентраційному інтервалі [10–17]. Ітрій та церій є елементами групи РЗМ і утворюють споріднені сполуки до таких в системі La–Mg–Ni. Ми у [18] дослідили ефект такого заміщення для сплавів LaMgNi₄. Праць, які присвячені вивченню сплавів на основі YMgNi₄ та CeMgNi₄, не так вже й багато [19–22]. Ми синтезували вибрані складі сплавів ітрію і церію з магнієм та рядом перехідних металів, щоб одержати однофазові зразки та дослідити їх стосовно газового та електрохімічного наводнювання.

Методика експерименту

Для синтезу сплавів $RMgM_4$ використано компактні метали Y, Ce, Ni, Fe та Cu чистотою не менше 99,9 ваг.% і порошок магнію дисперсністю 325 меш. Спочатку виготовляли сплави-лігатури RM_4 електродуговою плавкою, далі їх подрібнювали до розміру не більше 0,04 мм і змішували з порошком магнію у відповідній пропорції. Магній вводили у надлишку 3 ваг.% через його випаровування під час синтезу. Отримані суміші пресували в таблетки діаметром 10 мм під тиском 10 тон/см² та запаювали у сталі контейнери під аргоном. Синтез проводили за температури 800 °C з повільним нагрівом та охолодженням протягом кількох днів до 500 °C. Гомогенізаційне відпалювання виконували за 500 °C протягом 10 днів. Рентгенофазовий аналіз проводили за даними, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu-K α -випромінювання). Експериментальні дифрактограми уточнювали методом Рітвельда за допомогою програми FullProf.

Газове гідрування виконували за кімнатної температури в автоклаві Сівертста після попередньої активації зразків нагрівом у вакуумі за 200 °C та охолодженні до кімнатної температури в атмосфері чистого водню (99,999 %). Кількість поглинутого водню вимірювали об'ємним методом.

Вихідні сплави подрібнювали та змішували з карбонільним нікелем у співвідношенні 1:3. Одержані суміші формували у вигляді таблеток діаметром 10 мм і товщиною 1 мм шляхом пресування між двома пластинками губчастого нікелю з навантаженням 10 тон/см². До виготовлених електродів попередньо прикріплювалася нікелева стрічка – провідник струму. Властивості металогідридних електродів отримані у триелектродній системі. Платиновий допоміжний електрод разом із метало-гідридним електродом поміщали в U-подібну чарунку з 6М розчином КОН. Хлорсрібний Ag/AgCl електрод порівняння під'єднували до цієї чарунки через агар-агаровий місток. Циклічну стабільність електродів досліджували у гальваностатичному режимі за густиною струму заряду та розряду 50 мА/г за кімнатної температури. Потенціали у цих процесах фіксували між -0,6 В та -1,2 В стосовно Ag/AgCl електрода.

Результати досліджень та обговорення

Синтезовано ряд однофазових інтерметалічних фаз $RMgM_4$ ($R = Y, Ce$; $M = Ni, Co, Mn, Fe, Cu$) зі структурою типу $SnMgCu_4$ (просторова група $F-43m$). У цій структурі атоми Ce або Y займають позицію атомів Mg (4a), атоми перехідних металів M розподіляють позицію атомів Cu (16e), а атоми Mg розташовані в положеннях атомів Sn (4c). Об'єм елементарної ґратки для досліджених сплавів збільшується майже лінійно з заміщенням нікелю на манган, ферум, купрум або кобальт (табл. 1). Профільні та структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми однофазових зразків вибраних складів зображено на рис. 1.

Газове гідрування досліджено для трьох сплавів. Синтезовано один орторомбічний $YMgNi_3FeH_{4,2}$ (структурний тип $NdMgNi_4D_{3,6}$, просторова група $Pmn2_1$) [23] і два кубічних $YMgNi_2Fe_2H_{5,0}$ та $YMgCo_2Cu_2H_{3,8}$ (структурний тип $LaMgNi_4D_{4,85}$, просторова група $F-43m$) [24] гідриди. Утворення гідридів супроводжувалося анізотропним розширенням вихідної ґратки в межах 12–14 %. Таке збільшення об'єму добре корелює з кількістю поглинутого водню. Уточнені кристалографічні

параметри гідридів подано в табл. 2. Приклади дифрактограм гідридів зображено на рис. 2.

Таблиця 1

Параметри ґратки вихідних фаз $RMgM_4$

Table 1

Cell parameters of the parent $RMgM_4$ phase

Сплав	Параметр ґратки a (Å)	Об'єм ґратки V (Å ³)	R_p (%)
YMgNi ₄	7,0116(3)	344,71(3)	3,24
YMgNi _{3,5} Fe _{0,5}	7,0354(2)	348,23(2)	3,48
YMgNi ₃ Fe	7,0727(3)	353,81(2)	1,86
YMgNi ₂ Fe ₂	7,1141(3)	360,05(3)	1,85
YMgNi _{3,5} Mn _{0,5}	7,0498(3)	350,37(2)	3,03
YMgNi ₃ Mn	7,0953(4)	357,20(3)	3,70
YMgNi ₃ Co	7,0222(3)	346,27(2)	2,13
YMgNi ₃ Cu	7,0371(2)	348,48(2)	3,52
YMgNi ₂ Cu ₂	7,0963(3)	357,35(2)	2,56
YMgCu ₃ Fe (*)	7,2603(5)	382,71(6)	3,41
YMgCu ₂ Fe ₂ (*)	7,2773(6)	385,39(6)	1,68
YMgCo ₂ Fe ₂	7,1251(5)	361,72(4)	1,25
YMgCo ₂ Cu ₂	7,1260(5)	361,85(5)	1,41
CeMgNi ₄	7,0356(3)	348,26(2)	4,20
CeMgNi ₃ Co	7,0412(5)	349,09(4)	2,92
CeMgNi ₂ Co ₂	7,0526(6)	350,80(5)	3,35
CeMgNi ₃ Fe	7,0884(4)	356,17(3)	4,50
CeMgNi ₂ Fe ₂	7,1069(8)	358,95(8)	4,62
CeMgNi ₃ Cu	7,0959(4)	357,29(3)	4,54
CeMgNi ₂ Cu ₂	7,1742(4)	369,26(4)	4,33

(*) Сплави містять домішкові фази.

Таблиця 2

Параметри ґратки вибраних гідридних фаз

Table 2

Cell parameters of the hydrides

Сплав	Параметри ґратки, Å	Об'єм ґратки V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)	R_p (%)
YMgNi ₃ FeH _{4,2}	$a = 5,0297(4)$, $b = 5,4339(4)$, $c = 7,3533(6)$	200,97(3)	13,6	1,17
YMgNi ₂ Fe ₂ H _{5,0}	$a = 7,3898(18)$	403,56(17)	12,1	1,95
YMgCo ₂ Cu ₂ H _{3,8}	$a = 7,4096(7)$	406,80(7)	12,4	2,85

Для вибраних сплавів виготовлено електроди та досліджено їхні електрохімічні параметри за струмів заряду і розряду $I_{ch/dis} = 50$ мА/г (табл. 3). На рис. 3 показано залежність між електрохімічною розрядною ємністю та кількістю циклів.

Електрохімічні дослідження виявили, що у сплавах із ітрієм вирішальним значенням є природа перехідного металу. Сплави $RMgM_4$, в складі яких є лише Co, Fe, Cu, характеризуються дуже низькими значеннями розрядної ємності, що не перевищує 50 мА·год/г. Сплави на основі YMgNi₄ мають вже підвищені значення C_{max} . З заміщенням нікелю у сплавах на ферум або манган приводить до деякого

зростання, а потім спадання розрядної ємності. Найбільша вона у електродів $YMgNi_3Mn$ (287 $mA \cdot \text{год}/g$) та $YMgNi_{3,5}Fe_{0,5}$ (178 $mA \cdot \text{год}/g$).

Таблиця 3

Властивості електродів на основі сплавів $RMgM_4$ ($I_{ch/dis} = 50$ mA/g)

Table 3

Electrochemical properties of the $RMgM_4$ electrodes ($I_{ch/dis} = 50$ mA/g)

№	Електрод	C_{max} , $mA \cdot \text{год}/g$	N_{act}	C_{50}/C_{30}	S_{50}/S_{30} (%)
1,	$YMgNi_2Fe_2$	141	8	126	89
2,	$YMgNi_2Cu_2$	26	N/A	26	N/A
3,	$YMgCo_2Cu_2$	37	0	14	36
4,	$YMgFe_2Cu_2$	11	N/A	11	N/A
5,	$YMgCu_3Fe$	12	3	11 (30)	98 (30)
6,	$YMgNi_3Fe$	174	11	160 (30)	92 (30)
7,	$YMgCo_3Fe$	17	0	15 (30)	88 (30)
8,	$YMgNi_4$	154	19	132	85
9,	$YMgNi_{3,5}Fe_{0,5}$	178	8	45	25
10,	$YMgNi_{3,5}Mn_{0,5}$	167	15	93	56
11,	$YMgNi_3Mn$	287	3	40	14
12,	$CeMgNi_4$	26	5	23	90
13,	$CeMgNi_3Co$	32	4	29	93
14,	$CeMgNi_2Co_2$	71	21	65	91
15,	$CeMgNiCo_3$	104	11	78	75

N/A – за 50 циклів розрядна ємність не досягла свого максимального значення.

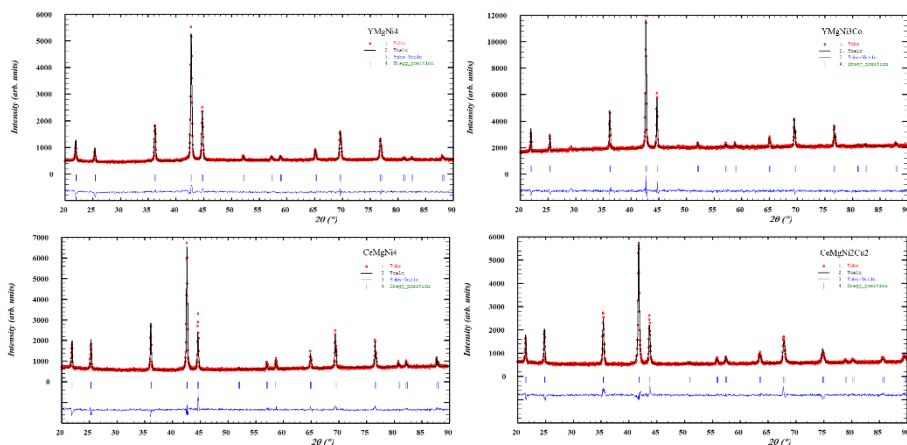


Рис. 1. Дифрактограми сплавів $YMgNi_4$, $YMgNi_3Co$, $CeMgNi_4$ та $CeMgNi_2Cu_2$.

Fig.1. X-ray diffraction patterns of the $YMgNi_4$, $YMgNi_3Co$, $CeMgNi_4$ and $CeMgNi_2Cu_2$ alloys.

Ситуація зі сплавами, які містять церій, дещо відрізняється. З заміщенням $CeMgCo_4$ на нікель ємність падає. Високою вона є лише у сплавах із найбільшим вмістом кобальту: $CeMgNiCo_3$ ($C_{max} = 104$ $mA \cdot \text{год}/g$).

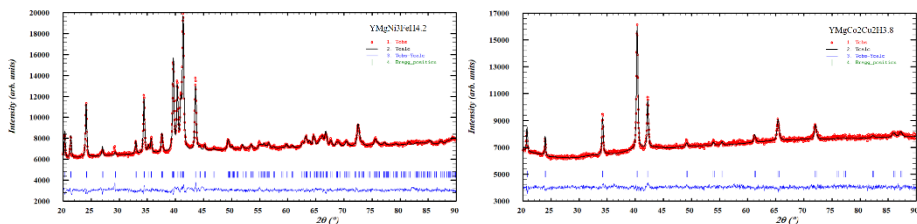


Рис. 2. Дифрактограми гідридів YMgNi₃FeH_{4.2} та YMgCo₂Cu₂H_{3.8}.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the YMgNi₃FeH_{4.2} and YMgCo₂Cu₂H_{3.8} hydrides.

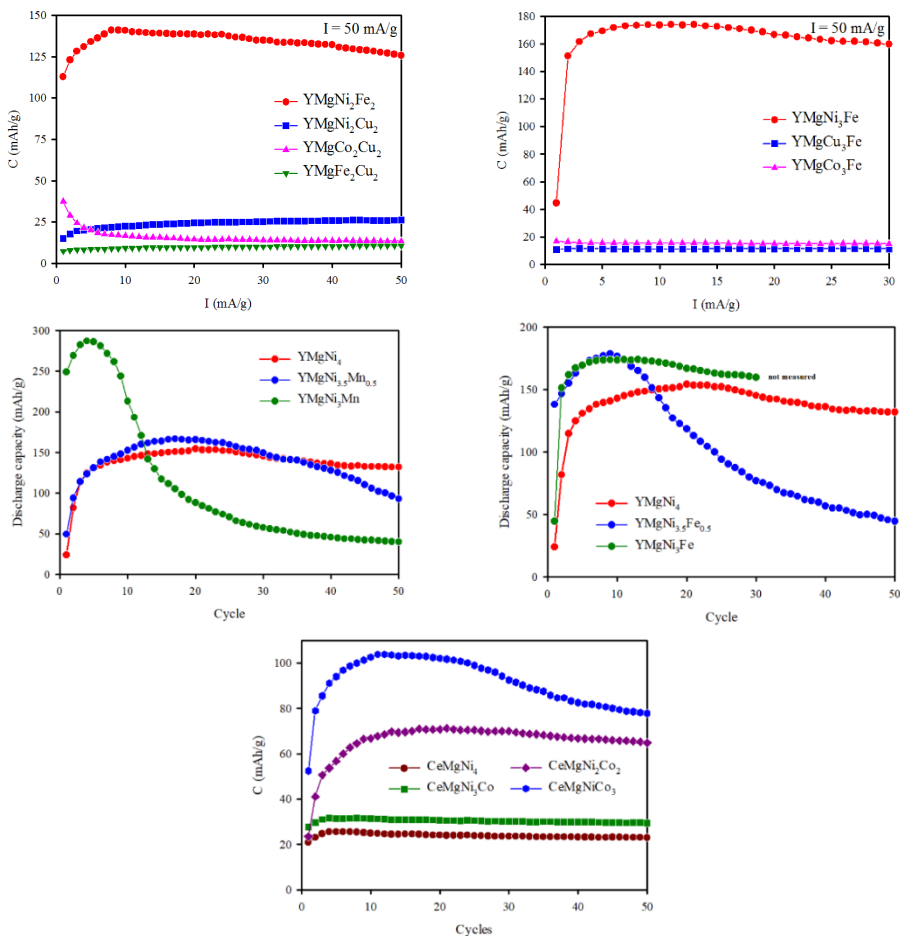


Рис. 3. Циклічна стабільність електродів на основі сплавів RMgM₄ за густини струму розряду 50 мА/г.

Fig. 3. Cyclic stability of the RMgM₄ electrodes at discharge current density 50 mA/g.

Зміна потенціалу електродів у розряді у циклі з максимальною ємністю зображено на рис. 4. Електроди з найбільшою розрядною ємністю характеризуються протяжним і майже горизонтальним плато (якщо потенціал близький до $-1,05$ В), що відповідає основному процесу окислення десорбованого водню з гідриду.

Це чітко спостерігається для сплавів $YMgNi_{4-x}Fe_x$ та $YMgNi_{4-x}Mn_x$ із $x \leq 1$. Зі зростанням вмісту перехідного металу спад потенціалу у розряді стає пологішим. Для деяких електродів, особливо з малою ємністю, наприклад, для $YMgNi_2Cu_2$ та $YMgNi_2Cu_2$ цей процес найстрімкіший. Подібне можемо спостерігати для серії електродів зі зменшенням вмісту нікелю у сплавах $CeMgNi_{4-x}Co_x$. Процес десорбції водню у розряді завершували за потенціалу $-0,6$ В.

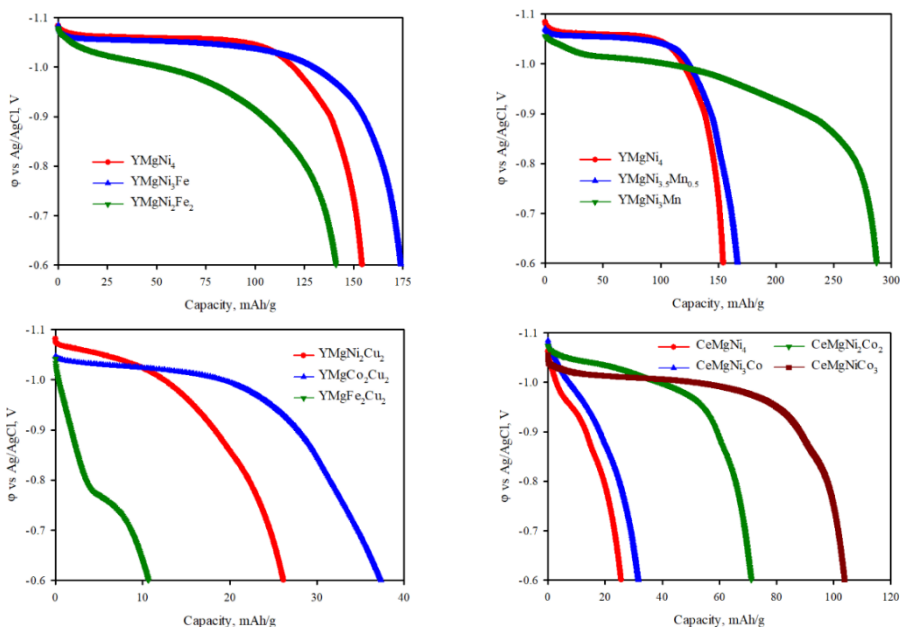


Рис. 4. Зміна потенціалу електродів на основі сплавів $RMgM_4$ у розряді у циклі з максимальною ємністю.

Fig. 4. Discharge potential curves for the $RMgM_4$ electrodes at the cycle with maximum discharge capacity.

Аналіз електрохімічних параметрів дає змогу зробити висновок, що найкращими параметрами характеризуються ті електродні матеріали, які містять у своєму складі лише нікель або нікель з незначним заміщенням на інший перехідний метал. Очевидно, це пов'язано зі схильністю нікелю до формування енергетично вигідних зв'язків $Ni-H$ в електрохімічному гідруванні відповідних сплавів. Винятком зі спостережуваних тенденцій є сплави $CeMgNi_{4-x}Co_x$, для яких значення розрядної ємності зростає зі збільшенням вмісту кобальту. Це явище потребує подальших досліджень, зокрема, порівняння електрохімічних зарядно-розрядних кривих з P - c - T (тиск-склад-температура) залежностями для газової сорбції-десорбції водню.

ВИСНОВКИ

Синтезовані однофазові сплави $RMgM_4$ ($R = Y, Ce$; $M = Ni, Co, Mn, Fe, Cu$) з кубічною структурою типу $SnMgCu_4$, що належать до відповідних твердих розчинів заміщення на основі тернарних фаз. Газовим гідруванням синтезовано три гідриди ($YMgNi_3FeH_{4,2}$, $YMgNi_2Fe_2H_{5,0}$ та $YMgCo_2Cu_2H_{3,8}$), для яких повністю визначено кристалічну структуру. Із вибраних сплавів виготовлено електроди та досліджено їхні основні властивості. Серед зразків із ітрієм найбільшу розрядну ємність виявили сплави з ферумом ($YMgNi_{3,5}Fe_{0,5}$) та манганом ($YMgNi_3Mn$). Для останнього зразка в 4–5 циклі досягнуто високі значення ємності (~290 мА·год/г), яка в подальшому швидко падала. Найбільшу ємність для серії зразків із церієм максимальна розрядна ємність зростає зі збільшенням вмісту кобальту від 26 мА·год/г ($CeMgNi_4$) до 104 мА·год/г ($CeMgNiCo_3$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Verbovytsky Yu.V., Zavalii I.Yu. New metal-hydride electrode materials based on $R_{1-x}Mg_xNi_{3-4}$ alloys for chemical current sources. *Materials science*. 2016. Vol. 51(4). P. 443–456. (<https://doi.org/10.1007/s11003-017-9997-6>).
2. Verbovytsky Yu.V., Zavalii I.Yu. New metal-hydride electrode materials based on $R_{2-x}Mg_xNi_4$ alloys for chemical current sources. *Materials science*. 2017. Vol. 52(6). P. 747–759. (<https://doi.org/10.1007/s11003-017-0018-6>).
3. Liu Y, Cao Y, Huang L, Gao M, Pan H. Rare earth–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509(3). P. 675–686. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.157>).
4. Shtender V.V., Denys R.V., Paul-Boncour V., Verbovytsky Yu.V., Zavalii I.Yu. Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of $NdMgNi_4$ alloy. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 639. P. 526–532. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.187>).
5. Verbovytsky Yu.V., Shtender V.V., Lyuty P.Ya., Zavalii I.Yu. Electrode materials based on $LaMgNi_{4-x}Co_x$ ($0 < x < 1$) alloys. *Powder Met. Met. Ceramics*. 2017. Vol. 55. P. 559–566. (<https://doi.org/10.1007/s1106-017-9839-y>).
6. Verbovytsky Yu.V., Shtender V.V., Hackemer A., Drulis H., Zavalii I.Yu., Lyuty P.Ya. Solid-gas and electrochemical hydrogenation properties of the $La_{1-x}Nd_xMgNi_{4-y}Co_y$ alloys. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 741. P. 307–314. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.067>).
7. Oprysk V.O., Verbovytsky Yu.V., Shtender V.V., Lyuty P.Ya., Zavalii I.Yu. The $Pr_{1-x}La_xMgNi_4Co_y$ alloys: Synthesis, structure and hydrogenation properties. *Solid State Sci.* 2018. Vol. 84. P. 112–119. (<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.009>).
8. Verbovytsky Yu., Kosarchyn Yu., Zavalii I. Solid gas and electrochemical hydrogenation properties of the selected $R,R'MgNi_{4-x}M_x$ ($R, R' = La, Pr, Nd$; $M = Fe, Mn$; $x = 0.5, 1$) alloys. *French-Ukrainian J. Chem.* 2020. Vol. 8. P. 126–139. (<https://doi.org/10.17721/fujcV8I2P126-139>).
9. Verbovytsky Yu., Oprysk V., Paul-Boncour V., Zavalii Yu., Berezovets V., Lyuty P., Kosarchyn Yu. Solid gas and electrochemical hydrogenation of the selected alloys $(R',R'')_{2-x}Mg_xNi_{4-y}Co_y$ ($R', R'' = Pr, Nd$; $x = 0.8-1.2$; $y = 0-2$). *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 876. P. 1–9. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160155>).
10. Liu J., Han S., Li Y., Zhang L., Zhao Y., Yang S., Liu B. Phase structures and electrochemical properties of $La-Mg-Ni$ -based hydrogen storage alloys with superlattice structure. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41(44). P. 20261–20275. (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.149>).

11. Gao Z., Zhang B., Luo Y., Li H. Correlation between phase structure and electrochemical properties of Ce_2Ni_7 -type La-RE-Mg-Ni ($\text{RE} = \text{Nd, Sm, Y}$) alloys: A comparative study. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2018. Vol. 89. P. 183–190. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.013>).
12. Zhang Y., Ji Y., Zhang W., Hu F., Qi Y., Zhao D. Electrochemical hydrogen storage behaviors of as-milled Mg-Ce-Ni-Al -based alloys applied to Ni-MH battery. *Applied Surface Sci.* 2019. Vol. 494. P. 170–178. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.158>).
13. Li Y., Liu Z., Zhang G., Zhang Y., Ren H. Novel A_7B_{23} -type La-Mg-Ni-Co compound for application on Ni-MH battery. *J. Power Sources.* 2019. Vol. 441. P. 1–7. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.073>).
14. Wang W., Guo W., Liu X., Zhang S., Zhao Y., Li Y., Zhang L., Han S. The interaction of subunits inside superlattice structure and its impact on the cycling stability of AB_4 -type La-Mg-Ni -based hydrogen storage alloys for nickel-metal hydride batteries. *J. Power Sources.* 2020. Vol. 445. No. 227273. P. 1–9. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227273>).
15. Liu J., Zhu S., Chen X., Xu J., Zhang L., Yan K., Chen W., Cheng H., Han S. Superior electrochemical performance of La-Mg-Ni -based alloys with novel $\text{A}_2\text{B}_7\text{-A}_7\text{B}_{23}$ biphasic superlattice structure. *J. Mat. Sci. Tech.* 2021. Vol. 80. P. 128–138. (<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.081>).
16. Wan C., Hu W., Denys R., Nwakwu C., Solberg K., Yartys V. Effect of Mg content in the $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ battery anode alloys on the structural, hydrogen storage and electrochemical properties. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 856. P. 1–7. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157443>).
17. Wang W., Xu G., Zhang L., Ma C., Zhao Y., Zhang H., Ding Z., Fu Y., Li Y., Han S. Electrochemical features of Ce_2Ni_7 -type $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.20}\text{M}_{0.10}$ ($\text{M} = \text{Ni, Mn and Al}$) hydrogen storage alloys for rechargeable nickel metal hydride battery. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 861. P. 1–7. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158469>).
18. Verbovitskyy Yu.V., Zavaliy I.Yu., Berezovets V.V., Lyuty P.Ya. Solid Gas and Electrochemical Hydrogenation Properties of the $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{MgNi}_{4-y}\text{Co}_y$ ($\text{R, R}' = \text{Y, La, Ce}$) Alloys. *Physics Chem. Solid State.* 2020. Vol. 21(3). P. 503–509. (<https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.503-509>).
19. Wang Z.M., Zhou H.Y., Cheng G., Gu Z.F., Yu A.B. Preparation and electrode properties of new ternary alloys: REMgNi_4 ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$). *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 384. P. 279–282. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.087>).
20. Denys R.V., Riabov A.B., Černý R., Koval'chuk I.V., Zavaliy I.Yu. New CeMgCo_4 and Ce_2MgCo_9 compounds: Hydrogenation properties and crystal structure of hydrides. *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 187. P. 1–6. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.040>).
21. Shtender V.V., Denys R.V., Paul-Boncour V., Riabov A.B., Zavaliy I.Yu. Hydrogenation properties and crystal structure of YMgT_4 ($\text{T} = \text{Co, Ni, Cu}$) compounds. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 603. P. 7–13. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.030>).
22. Czub J., Shtender V.V., Przewoźnik J., Zarzeska A., Hoser A., Gondek Ł. On the properties of the novel $\text{CeMgNi}_2\text{T}_2$ ($\text{T} = \text{Co, Cu}$) alloys and their hydrides. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 814. P. 1–7. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152244>).
23. Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K. Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi_4Mg and NdNi_4Mg . *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 348. P. 129–137. ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00797-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00797-1)).
24. Chotard J., Sheptyakov D., Yvon K. Hydrogen induced site depopulation in the LaMgNi_4 -hydrogen system. *Z. Kristallogr.* 2008. Vol. 223. P. 690–696. (<https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1124>).

SUMMARY

Yuriy VERBOVYTSKYI, Ihor ZAVALIY, Pavlo LYUTYY, Taras ZASADNYI

SYNTHESIS, STRUCTURE AND HYDROGEN SORPTION PROPERTIES OF THE SELECTED RMgM₄ (R = Y, Ce; M = TRANSITION METAL) ALLOYS

*Karpenko Physico-Mechanical Institute, NAS of Ukraine,
5 Naukova Str, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: xintermetallics@gmail.com*

New RMgM₄ (R = Y, Ce; M = Ni, Cu, Co, Fe, Mn) alloys were synthesized by the sintering method and characterized by X-ray powder diffraction method. All phases belong to the SnMgCu₄ structural type (space group F-43m). Rare earth metal atoms occupy the position of Mg atoms (4a), Mg atoms are located in the Sn sites (4c), and transition metal atoms distribute the Cu positions (16e). Three selected alloys were hydrogenated. The alloys easily absorb hydrogen at room temperature and maximum pressure up to 10 bar. One orthorhombic YMgNi₃FeH_{4.2} (structural type NdMgNi₄D_{3.6}, spatial group *Pmn*2₁) and two cubic YMgNi₂Fe₂H_{5.0} and YMgCo₂Cu₂H_{3.8} (structural type LaMgNi₄D_{4.85}, spatial group *F-43m*) were synthesized. Volume expansion of the unit cell for saturated hydrides compared to their parent alloys is in the range 12–14%. In general, volume evolution is in good agreement with absorbed quantity of hydrogen.

Electrode materials for the selected alloys were made and their main electrochemical characteristics (maximum discharge capacity and cyclic stability) were established. The nature of the transition metal is crucial in yttrium alloys. RMgM₄ alloys containing only Co, Fe, Cu are characterized by very low values of the discharge capacity, which does not exceed 50 mAh/h. YMgNi₄-based alloys have elevated discharge capacity. Replacing nickel in the YMgNi₄ alloys by iron or manganese leads to some increase and then decrease discharge capacity. It is highest in the YMgNi₃Mn (287 mAh/h) and YMgNi_{3.5}Fe_{0.5} (178 mAh/h) electrodes. When CeMgCo₄ is replaced by nickel the value of discharge capacity decreases. It is high only in alloys with the highest cobalt content: CeMgNiCo₃ (*C*_{max} = 104 mAh/h).

Keywords: rare earth metals, magnesium, alloys, sintering, hydrides, crystal structure, electrochemical properties.

Стаття надійшла: 09.07.2021.
Після доопрацювання: 30.07.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.