

УДК 546.3-19'11

## НОВІ МЕТАЛОГІДРИДНІ ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ $R_{1-x}Mg_xNi_{3-4}$ ДЛЯ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ, І. Ю. ЗАВАЛІЙ

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

Подано короткий огляд праць зі структури та воденьсорбційних властивостей вибраних сплавів систем R–Mg–Ni. Проаналізовані переваги їх як електродних матеріалів для хімічних джерел струму. Зосереджено увагу на властивостях сплавів складу  $R_{1-x}Mg_xNi_{3-4}$ . Оцінено взаємозв'язок між їх складом, характером ізотерм та електрохімічними характеристиками.

**Ключові слова:** сплави рідкісноземельних металів, сплави магнію, гідриди, електрохімічні властивості, електродні матеріали.

Інтенсивний розвиток гідридного матеріалознавства за останні десятиліття обумовлений як науковим інтересом, так і перспективою застосування гідридів у різних областях техніки. Нижче зосереджено увагу на металогідридах, які утворюються під час взаємодії металів, інтерметалічних сполук чи сплавів з воднем і використовуються для зберігання, транспортування, очищення водню, вилучення його із газових сумішей, а також як електродні матеріали в хімічних джерелах струму. Саме нікель-металогідридні (Ni-MH) акумулятори вже довели свою комерційну доцільність. Їх широко застосовують у портативних електронних пристроях, а також гібридних електричних транспортних засобах. Вони мають високу питому ємність, безпечні в експлуатації та технічному обслуговуванні, прості в управлінні, екологічно сумісні з можливістю переробки матеріалів.

Акумулятор Ni-MH (рис. 1) складається з воденьсорбційного сплаву MH (негативного електрода) та гідроксиду нікелю  $Ni(OH)_2$  (позитивного електрода), що знаходяться у водному розчині електроліту на основі гідроксиду калію. Принцип його дії ґрунтується на сумарній електрохімічній реакції  $Ni(OH)_2 + M \leftrightarrow NiOOH + MH$  (розряд  $\leftrightarrow$  заряд). Під час заряду на негативному та позитивному електродах протікають такі реакції:

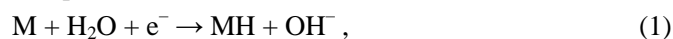
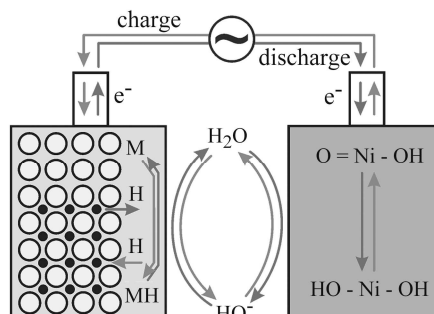


Рис. 1. Електрохімічні процеси заряду та розряду у Ni-MH батареї.

Fig. 1. Electrochemical charge and discharge reactions in Ni-MH batteries.



За розряду вони відбуваються у зворотному напрямку. Сплав МН повинен оборотно поглинати водень, від чого суттєво залежать властивості батареї (питома ємність, циклічна стабільність, саморозряд тощо).

**Загальна характеристика воденьсорбційних сплавів.** Багато інтерметалічних сполук та сплавів можуть оборотно поглинати водень, однак, не всі можна використати для виготовлення металогідридних електродів. Воденьсорбційні матеріали повинні задовольняти такі вимоги: максимальна оборотна воднева ємність; хороші електрохімічні каталітичні властивості під час абсорбції та десорбції водню; легкість активації; висока корозійна тривкість у лужному розчині; рівноважне плато сорбції водню не вище 1 bar і не нижче 0,01 bar при 20...25°C; задовільна кінетика абсорбції/десорбції водню; висока циклічна стабільність; низька ціна.

Для розробки таких сплавів прикладено багато зусиль. У літературі детально описані різні групи інтерметалічних сполук та сплавів, які можна використати або вже застосовують як електродні матеріали [1–8]. Класичні комерційні сплави – це багатокомпонентні сполуки типу  $AB_5$  на основі бінарної фази  $LaNi_5$ . Один із відомих має такий склад:  $La_{0,64}Ce_{0,36}Nd_{0,46}Ni_{0,95}Cr_{0,19}Mn_{0,41}Co_{0,15}$ . Інтенсивно досліджували електрохімічні властивості сплавів типу  $AB_2$  та  $AB$  ( $A = Ti, Zr, Hf$ ;  $B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd$ ). Увагу зосереджували на фазах Лавеса  $AB_2$  із титаном та цирконієм та багатокомпонентних  $AB$  на основі титану та ванадію. Активно вивчають деякі магнієві сплави. Тут можна виділити дві групи: аморфні та/або нанокристалічні сплави магній–перехідний метал (наприклад,  $Mg_2M$ ,  $M = Ni, Co, Fe$ ;  $Mg_4M$ ,  $M = Sc, Ti, V, Cr$ ) та магнієві  $R_{1-x}Mg_xM_y$  (де  $R$  – рідкісноземельний метал;  $M$  – нікель та інші  $d$ - або  $p$ -метали,  $y = 2-5$ ). Із останньої групи найгрунтовніше вивчали сплави із  $x = 3$ , і, зокрема, ті, що за складом близькі до  $La_{0,67}Mg_{0,33}Ni_3$  (останній часто записують як  $La_2MgNi_9$ ). Більшість сплавів  $R_{1-x}Mg_xM_y$  багатofазні (через труднощі синтезу однофазних зразків або через заданий нестехіометричний склад). Оглядових праць, де б приділяли увагу стехіометрії, фазовому складу та структурі складників  $R_{1-x}Mg_xM_y$  сплавів, практично немає. Нижче спробуємо коротко висвітлити та обговорити вищезгадані проблеми, а також подамо інформацію про структуру та воденьсорбційні властивості бінарних  $RNi_x$  та магнієзаміщених похідних  $R_{1-x}Mg_xNi_y$  ( $R$  – рідкісноземельний метал підгрупи церію,  $y = 3...4$ ) сплавів та сполук як перспективних електродних матеріалів для хімічних джерел струму.

**Бінарні сполуки  $RNi_x$  ( $3 \leq x < 4$ ) та їх гідриди.** Діаграми стану систем  $R-Ni$  вивчені досить повно, однак, сплави  $RNi_x$  ( $2 \leq x \leq 5$ ) потребують додаткової уваги. Вони цікаві як для структурної хімії, так і гідридного матеріалознавства. Проаналізуємо коротко деякі властивості сплавів  $RNi_x$  ( $3 \leq x < 4$ ). Сплави  $RNi_5$  не розглядатимемо, оскільки вони описані раніше [1–8].

Бінарні сполуки  $RNi_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm$ ) належать до гексагональної (тип  $PuNi_3$ ) або ромбодричної (тип  $CeNi_3$ ) структур, які розглядають як структури зрощення фаз Лавеса  $MgCu_2/MgZn_2$  ( $AB_2$ ) та Новотного  $CaCu_5$  ( $AB_5$ ) у співвідношенні 1:1 [9]. Воденьсорбційні властивості фаз  $RNi_3$  досліджували в працях [10–13], а кристалічну структуру дейтеридів,  $LaNi_3D_{2,7}$ ,  $CeNi_3D_{2,8}$ ,  $CeNi_3D_{3,3}$ ,  $CeNi_3D_{5,2}$  – у публікаціях [14–16].

У бінарних системах  $R-Ni$  із 20...22 at.%  $R$  існують також фази з іншим співвідношенням структурних фрагментів  $MgCu_2/MgZn_2$  та  $CaCu_5$ :  $R_2Ni_7$  (1:2; структурні типи  $Ce_2Ni_7$  та  $Gd_2Co_7$ ) та  $R_5Ni_{19}$  (1:3; структурні типи  $Sm_5Co_{19}$  та  $Ce_5Co_{19}$ ) [9, 17–24]. На сьогодні ще остаточно не з'ясовані межі їхнього існування та температури поліморфних перетворень, а також не на всіх діаграмах стану вони позначені. Часто в синтезованих сплавах співіснує кілька модифікацій. Вважають, що деякі з них метастабільні, а також припускають утворення неперервного твердого розчину між  $R_2Ni_7$  та  $R_5Ni_{19}$ , кожен склад якого має свою власну структуру.

Воденьсорбційні властивості та кристалічну структуру дейтеридів  $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{D}_{6,5}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7\text{D}_{4,7}$  та  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7\text{D}_{4,1}$  описано раніше [20, 22, 23, 25–28].

**Системи R–Mg–Ni (R = La–Sm):**  
**діаграми стану, кристалічна структура**  
**тернарних фаз  $\text{R}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_y$  ( $3 \leq y \leq 4$ )**  
**та їх гідридів.** Діаграми стану цих систем досліджували для R = La, Ce, Pr, Nd [29–33] та окремі сплави – для R = Sm [34, 35]. У системі La–Mg–Ni при 500°C в області сплавів  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_y$  із  $y = 2 \dots 5$  (рис. 2) існують [30] обмежені тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  (структурний тип  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ),  $\text{LaNi}_3$  (структурний тип  $\text{PuNi}_3$ ) та “ $\text{LaNi}_2$ ” (метастабільна, структурний тип  $\text{MgCu}_2$ ), які розчиняють до 3; 17 та 20 at.% Mg відповідно. Їх граничні склади такі:  $\text{La}_{1,74}\text{Mg}_{0,26}\text{Ni}_7$  (структурний тип  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ),  $\text{La}_{0,33}\text{Mg}_{0,67}\text{Ni}_3$  (або  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$ ) (частково впорядкований структурний тип  $\text{PuNi}_3$ ),  $\text{La}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_2$  (або  $\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Ni}_4$ ) (частково впорядкований структурний тип  $\text{AuBe}_5$ ). На діаграмах стану систем {Ce, Pr, Nd}–Mg–Ni, досліджених раніше [31–33], склади  $\text{RMgNi}_4$  (структурний тип  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ , надструктура до типу  $\text{AuBe}_5$ ) та  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  (власний структурний тип, надструктура до типу  $\text{PuNi}_3$ ) позначені як індивідуальні тернарні сполуки. У цих системах також не виявлено твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук. Ці результати суперечать численним повідомленням інших наукових груп про існування низки твердих розчинів із різним співвідношенням R/Mg [36].

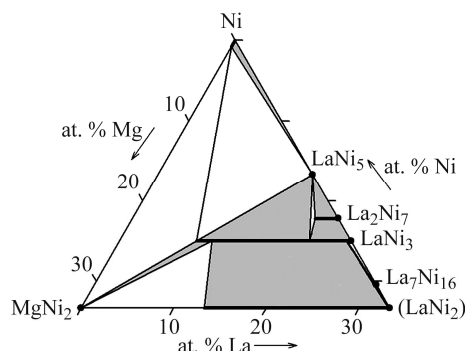


Рис. 2. Система La–Mg–Ni (66,7...100 at.% Ni) при 500°C [30].

Fig. 2. Ternary system La–Mg–Ni (66.7...100 at.% Ni) at 500°C [30].

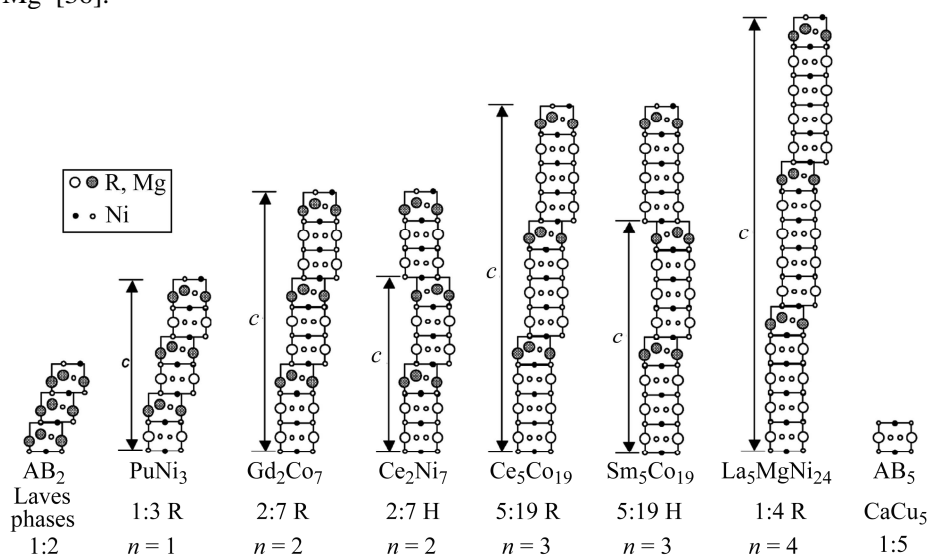


Рис. 3. Схематичне зображення фаз R–Ni та R–Mg–Ni як структур зрощення фрагментів  $\text{AB}_2$  та  $\text{AB}_5$ , де  $n = (\text{AB}_5)/(\text{AB}_2)$ .

Fig. 3. Schematic representation of the R–Ni and R–Mg–Ni phases as intergrowth structures of the  $\text{AB}_2$  and  $\text{AB}_5$  slabs, where  $n = (\text{AB}_5)/(\text{AB}_2)$ .

Склади  $\text{RMgNi}_4$  [37, 38] та  $\text{RMg}_2\text{Ni}_9$  [34], ймовірно, є частиною цих розчинів. Відомості про тернарні фази складу  $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$  та  $\text{R}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$ , які кристалізуються

до структур, подібних до їх бінарних аналогів  $R_2Ni_7$  та  $R_5Ni_{19}$ , можна знайти в працях [28, 39–41]. Склад та структура цих фаз, а також їх співвідношення суттєво залежать від температури відпалу сплавів. Слід очікувати появу й інших типів структур у системах із  $R = Ce, Pr, Nd, Sm$ , враховуючи повідомлення про існування нової фази  $La_5MgNi_{24}$  у системі  $La-Mg-Ni$  за вищих температур [42]. Схематично кристалічну структуру фаз систем  $R-Ni$  та  $R-Mg-Ni$  зображено на рис. 3.

Тернарні фази та сплави  $R_{1-x}Mg_xNi_y$  ( $R = La-Sm$ ;  $3 \leq y < 4$ ), як і їх бінарні аналоги, здатні поглинати водень, утворюючи ряд гідридів. З допомогою нейтронграфічного аналізу вивчено кристалічну структуру дейтеридів  $La_2MgNi_9D_{13}$  [43],  $LaNdMgNi_9D_{12,9}$ ,  $Pr_2MgNi_9D_{12,4}$ ,  $Nd_2MgNi_9D_{11,9}$  [44],  $La_{1,5}Mg_{0,5}Ni_7D_{9,1}$  [45],  $La_4MgNi_9D_{22}$  [39].

**Газове та електрохімічне гідрування сплавів типу  $R_{1-x}Mg_xNi_y$  із  $y \sim 3...4$ .**  
**Сплави складу  $R_{1-x}Mg_xNi_3$ .** Ізотерми абсорбції–десорбції водню для сплавів  $La_{1-x}Mg_xNi_3$  (або  $La_{2\pm y}Mg_{1\pm y}Ni_9$ ), які оборотно поглинають водень, не змінюючи структуру вихідної матриці, досліджували в працях [44, 46, 47]. Склад гідридів знаходиться в межах  $La_{3-x}Mg_xNi_9H_{9,2-13,9}$ , що відповідає 1,3... 1,6 wt.% H. Найбільший вміст водню у сплавах  $La_2MgNi_9$ , які також мають максимальну оборотну ємність. Зі збільшенням кількості магнію стабільність сплавів  $La_{1-x}Mg_xNi_3$  під час сорбції–десорбції водню поліпшується, зростає опір до індукованої воднем аморфізації та диспропорціонування, а також суттєво знижується їх термодинамічна стабільність та у 1000 разів підвищується рівноважний тиск десорбції водню. Рівноважні тиски десорбції–абсорбції для сплавів  $La_{2,3}Mg_{0,7}Ni_9$ ,  $La_2MgNi_9$ ,  $La_{1,5}Mg_{1,5}Ni_9$  та  $LaMg_2Ni_9$  при 20°C становлять 0,011/0,036, 0,045/0,095; 1,8/2,5 та 18/122 bar відповідно (рис. 4). Наведені залежності свідчать, що заміщенням  $La \rightarrow Mg$  можна суттєво впливати на сорбцію–десорбцію водню, в т. ч. електрохімічну.

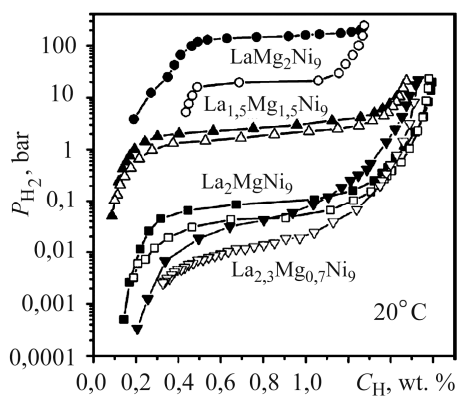


Рис. 4. PCT ізотерми у системах  $La_{2\pm x}Mg_{1\pm x}Ni_9-H_2$  [46, 44].

Fig. 4. PCT isotherms for the  $La_{2\pm x}Mg_{1\pm x}Ni_9-H_2$  systems [46, 44].

Дослідженню електрохімічних властивостей, впливу природи замісників, методів синтезу та обробки сплавів  $R-Mg-Ni$ , де основною є фаза складу  $La_2MgNi_9$  або близька до нього, присвячено дуже багато статей, які частково узагальнено в огляді [6]. Основну увагу приділяли вибору оптимального складу сплавів, тепловій обробці, кульовому помелу, поверхневій їх модифікації, а також деградаційним механізмам. Оптимальними визнані сплави, що складаються із  $La, Mg, Ni, Co, Mn$  та  $Al$  і володіють максимальною розрядною ємністю  $\sim 350...410$  mAh/g. Оптимальна температура відпалу зразків  $850...950^\circ C$ . Таким сплавам притаманна циклічна стабільність та підвищена високошвид-

кісна розрядність (HRD). Нижче коротко висвітливо електрохімічні властивості лише вибраних сплавів  $R_{1-x}Mg_xNi_3$ . Їхні розрядні характеристики подано в табл. 1, а циклічну стабільність ілюструє рис. 5.

Згідно з працею [48] бінарні сплави  $RNi_3$  мають невисоку розрядну ємність ( $< 230$  mAh/g), а отже, і практичну цінність (рис. 5a). Виявили, що після заміщення нікелю у фазах  $RNi_3$  іншими металами можуть суттєво змінитися їхні властивості. Наприклад, у сплавах  $YNi_{3-x}Mn_x$  [49] зі зростанням вмісту мангану до  $x = 0,83$  дещо знижується воденьсорбційна ємність, а розрядна спочатку зрос-

тає, а потім суттєво спадає. Її максимальне значення становило 305 mAh/g для  $x = 0,33$  проти 183 mAh/g для вихідного  $\text{YNi}_3$ .

Однак особливо перспективним виявилось заміщення рідкісноземельного металу магнієм. Зокрема, сплави  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x = 1,6 \dots 2,2$ ) досліджували в праці [50] (рис. 5b). Зміна максимальної розрядної ємності  $C$  зі зміною  $x$  від 1,6 до 2,2 характеризується максимумом при  $x = 2,0$  ( $C = 397,5$  mAh/g), що відповідає розташуванню рівноважного плато в області 0,01...1 bar (див. рис. 4). HRD в цих межах спадає з 66,7 до 26,5% за густини струму розряду  $I_{\text{HRD}} = 1200$  mA/g. Повільне її зниження для  $x \leq 2,0$  пов'язане з послабленням електрокаталітичної активності сплавів – реакцій сповільнення заряду, а інтенсивне для сплавів із  $x > 2,0$  залежить від меншої швидкості дифузії водню в товщі сплаву. Всі сплави  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x = 1,6 \dots 2,2$ ) циклічно нестабільні. Зміну електрохімічних властивостей після заміни лантану на неодим у сплавах  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  вивчали у праці [44]. Встановили, що додатковий відпал сплавів  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MgNi}_9$  ( $x = 0,5; 1,0$ ) суттєво підвищує їх розрядну ємність порівняно із литими. Після такої заміни зростає також високошвидкісна розрядність.

**Таблиця 1. Властивості електродних матеріалів на основі сплавів  $\text{R}_2\text{MgNi}_9$**

Сплав	Метод синтезу*	Компактування електрода (зв'язка)**	Струм заряду/розряду, mA/g	Макс. розрядна ємність, mAh/g	HRD, %***	Циклічна стабільність $S$ , %	Літ-ра
$\text{La}_{1,6}\text{Mg}_{1,4}\text{Ni}_9$	СП	1:3 Ni, ХП	300/100	309	67 (1200)	63 ( $S_{100}$ )	[50]
$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	СП	1:3 Ni, ХП	300/100	397	53 (1200)	60 ( $S_{100}$ )	[50]
$\text{La}_{2,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_9$	СП	1:3 Ni, ХПФ	300/100	349	26 (1200)	56 ( $S_{100}$ )	[50]
$\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MgNi}_9$	СП, ГВ	–	40/60	406	–	–	[44]
$\text{LaNdMgNi}_9$	СП, ГВ	–	40/60	372	–	–	[44]
$\text{La}_2\text{MgNi}_{6,2}\text{Co}_{1,8}$	СП	1:3 Ni, ХП	200/100	404	64 (800)	60 ( $S_{100}$ )	[51]
$\text{La}_2\text{MgNi}_{4,5}\text{Co}_{4,5}$	СП	1:3 Ni, ХП	200/100	328	24 (800)	88 ( $S_{100}$ )	[51]
$\text{La}_2\text{MgNi}_{8,82}\text{Al}_{0,18}$	СП	1:3 Ni, ХП	200/100	374	14 (800)	74 ( $S_{150}$ )	[52]
$\text{La}_2\text{MgNi}_{8,55}\text{Al}_{0,45}$	СП	1:3 Ni, ХП	200/100	221	34 (800)	64 ( $S_{150}$ )	[52]
$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	ІП	1:2 Ni, ХП	100/50	396	–	64 ( $S_{20}$ )	[53]
$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	ІП, ГВ	1:2 Ni, ХП	100/50	370	–	86 ( $S_{20}$ )	[53]

**Примітка.** \* Тут і далі ЛП/ІП – левітаційне/індукційне плавлення; ГВ – гомогенізувальний відпал; СП (ІСП, ЛСП) – спікання (іскрове, лазерне) пресованих порошків; \*\* ХП – холодне пресування (наприклад, із порошком нікелю у співвідношенні 1:3); ІП – пастування або/ї полімеризація на нікелевій губці або сітці; \*\*\* (1200) – густина струму розряду (наприклад,  $I_{\text{HRD}} = 1200$  mA/g).

Замінювали нікель на кобальт та алюміній у працях [51, 52]. Розрядна ємність сплавів  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_9$  ( $x = 0,1 \dots 0,5$ ) незначно зростає з додаванням кобальту і сягає максимального значення 404 mAh/g для  $x = 0,2$ , а високошвидкісна розрядність спадає, причому для  $x > 0,2$  дуже стрімко (рис. 5c). Циклічна стабільність у цьому ряду суттєво зростає. Ці величини для зразків  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)_9$  ( $x = 0 \dots 0,05$ ) дещо знижуються за часткового заміщення нікелю на алюміній, але відчутно збільшується циклічна стабільність, що пов'язано зі зменшенням об'єму гідридної фази (рис. 5d). Багатофазні сплави  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ , отримані індукційною плавкою та гомогенізувальним відпалом, досліджували раніше [53]. Основною

була фаза складу  $\text{La}_{2+x}\text{Mg}_{1+x}\text{Ni}_9$  ( $x \sim 0$ ). Литим зразкам притаманна більша початкова ємність, а відпаленим – поліпшена циклічна стабільність.

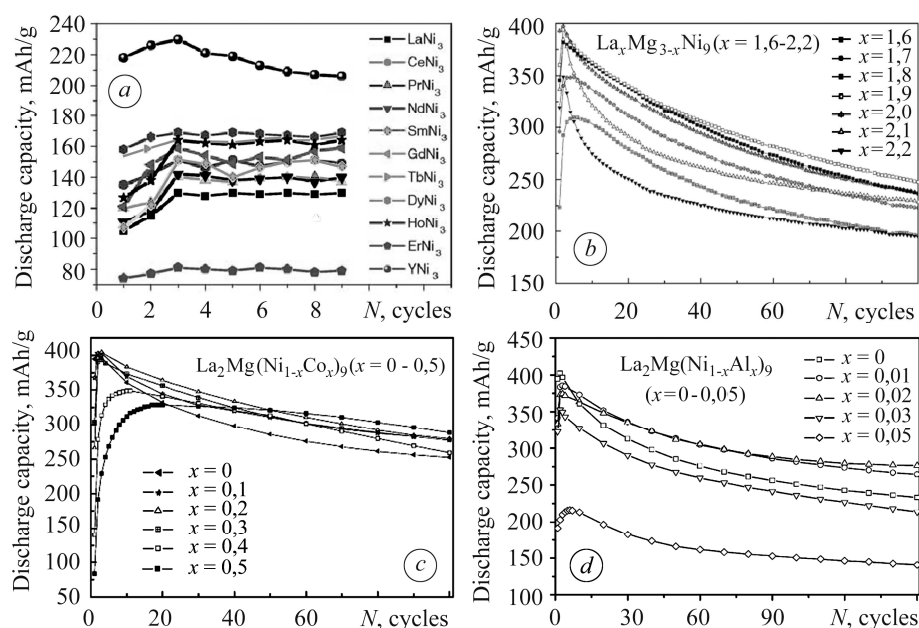


Рис. 5. Циклічна стабільність сплавів  $\text{RNi}_3$  [48] та  $\text{La}_{2+x}\text{Mg}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})_9$  [50–52].

Fig. 5. Cyclic stability of the  $\text{RNi}_3$  [48] and  $\text{La}_{2+x}\text{Mg}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})_9$  alloys [50–52].

**Сплави складу  $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$ .** Ізотерми сорбції водню для систем  $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7\text{-H}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) досліджували в працях [26, 27, 41, 45, 54–56]. Ізотерми системи  $\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7\text{-H}_2$  мали одне плато [45] з двофазною областю між 1 та 8 Н/ф.о. Ізотерми похилі і їх нахил зростає з підвищенням температури. Максимальне відношення Н/ $\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$  при 25°C дорівнює 9 і незначно менше для  $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{-H}_2$ , де при –10°C досягає 10. Сплав  $\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$  оборотно поглинає водень, десорбуючи до 90% його вмісту. У сплаві  $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{-H}_2$  цей показник набагато нижчий (50%) і, як у сполуках  $\text{LaNi}_3\text{-H}_2$  та  $\text{LaNi}_2\text{-H}_2$ , обумовлений диспропорціонуванням.

Електрохімічні дослідження сплавів  $\text{R-Mg-Ni}$ , в яких основною є фаза  $\text{R}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$ , описані в працях [54, 55, 57–60] (табл. 2; рис. 6). Розрядна ємність сплавів  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  [54] ~150 mAh/g. Вони володіють вищою високошвидкісною розрядністю, ємність електродів знижується на 12% за струму 2 А/г. Багатофазні зразки складу  $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$  ( $x = 0,3 \dots 0,6$ ) досліджували раніше [57]. Крім основної фази типу  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ , в них також є невелика кількість фаз  $\text{LaNi}_5$  та  $\text{La}_{2+x}\text{Mg}_{1+x}\text{Ni}_9$ . При  $x = 0,6$  основної фази було лише 60%. Зі зростанням  $x$  до 0,5 поліпшуються активаційні характеристики, зокрема, зростають максимальна розрядна ємність (від ~200 до ~390 mAh/g) та високошвидкісна розрядність, але дещо понижуються циклічна стабільність.

Багатофазні сплави  $\text{La}_{1,5+x}\text{Mg}_{0,5-x}\text{Ni}_7$  ( $x = 0; 0,1$  та  $0,2$ ) [58] містили 40...60% фази типу  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ . Зі зростанням  $x$  підвищується вміст домішкової фази  $\text{AB}_5$ , понижуються розрядна ємність та високошвидкісна розрядність, а також поліпшується циклічна стабільність. У праці [59] синтезовано сплави  $\text{La}_{1,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_7$  лазерним спіканням потужністю  $W = 1000 \dots 1400$  W. Зразки, спечені при 1200 W, містили 68% основної фази та володіли поліпшеними електрохімічними характеристиками. Запропонований [60] новий сплав  $\text{A}_2\text{B}_7$  складу  $\text{Mm}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{Ni}_{3,1}\text{Al}_{0,2}$  (Mm – мішметал, суміш рідкісноземельних металів, церію, лантану, неодиму тощо) та досліджено електрохімічні властивості готової батареї (Eneloop). Відмі-

чено суттєву довговічність таких батарей, комерційно вже впроваджених фірмою Sanyo (Японія).

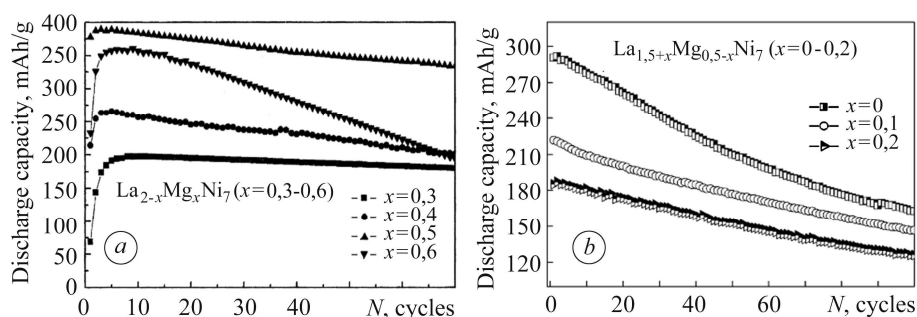


Рис. 6. Циклічна стабільність сплавів  $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$  [57, 58].

Fig. 6. Cyclic stability of the  $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$  alloys [57, 58].

Таблиця 2. Властивості електродних матеріалів на основі сплаву  $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$

Сплав	Метод синтезу	Компактування електрода (зв'язка)	Струм заряду/розряду, mA/g	Макс. розрядна ємність, mAh/g	HRD, %	Циклічна стабільність S, %	Літ-ра
$\text{La}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_7$	П, ГВ	1:3 Ni, ХП	100/100	197	82 (900)	91 ( $S_{70}$ )	[57]
$\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$	П, ГВ	1:3 Ni, ХП	100/100	389	92 (900)	86 ( $S_{70}$ )	[57]
$\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$	П	1:4 Ni, ХП	60/60	344	78 (900)	56 ( $S_{100}$ )	[58]
$\text{La}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_7$	П	1:4 Ni, ХП	60/60	213	61 (900)	67 ( $S_{100}$ )	[58]
$\text{La}_{1,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_7$	ЛСП 1200 W	1:2 Cu, ХП	100/50	353	79 (800)	58 ( $S_{100}$ )	[59]

Примітка. Позначення див. табл. 1.

**Сплави складу  $\text{R}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$ .** РСТ діаграми цього сплаву вивчені досить детально [22, 23, 28, 39–41, 61]. Для бінарних сполук  $\text{R}_5\text{Ni}_{19}$  при  $25^\circ\text{C}$  ізотерми мають слабовиражене та похиле плато, водночас на РСТ діаграмах тернарних фаз  $\text{R}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$  плато рівноважного тиску чітко та практично рівне (рис. 7). Максимальна воднева ємність бінарних сполук 1,0...1,5 wt.%. Магнієвмісні сплави поглинають дещо більше водню (до ~1,7 wt.%). Рівноважні тиски десорбції/абсорбції тут менші, зокрема, усереднений рівноважний тиск для бінарної сполуки  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  при  $25^\circ\text{C}$  становить 1,5/3,9 bar, а для  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  – 0,020/0,045 bar.

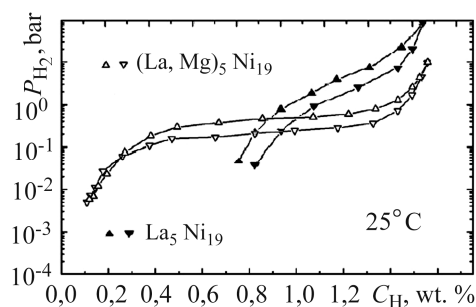


Рис. 7. РСТ ізотерми у системах  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}/\text{La}_4\text{MgNi}_{19}-\text{H}_2$  [40].

Fig. 7. PCT isotherms for the  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}/\text{La}_4\text{MgNi}_{19}-\text{H}_2$  systems [40].

Через складність отримати однофазні зразки електрохімічні характеристики таких сплавів системно не досліджували. Інформацію про властивості сплавів, де присутні фази  $\text{R}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$ , можна знайти в оглядовій праці [6] та [40, 62–65].

Частковою заміною лантану на магній вдалося суттєво підвищити розрядну ємність сплавів  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  (рис. 8; табл. 3). Максимальна розрядна ємність для бінарної сполуки  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  становить 50 mAh/g, а для тернарного сплаву  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  вже сягає 340 mAh/g [40]. Автори праці [62] досліджували сплави  $\text{La}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Ni}_{3,5}$ , отримані іскровим спіканням, залежно від прикладеного тиску 1,5...4,0 GPa. Вони багатозфазні і містять фази  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  та  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ . Сплави, спечені при 1,5 та 2,0 GPa, мали найбільшу кількість фази  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  та вищу розрядну ємність (~350 mAh/g). У сплавах  $\text{La}_{0,80}\text{Mg}_{0,30}\text{Ni}_{3,67}$  та  $\text{La}_{0,75}\text{Mg}_{0,38}\text{Ni}_{3,67}$  виявили [65] відповідно 88 та 60 wt.% основної фази  $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ . Електродам, виготовленим на їх основі, притаманні близькі електрохімічні властивості, однак, сплави з більшим вмістом  $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$  були циклічно стабільніші.

**Таблиця 3. Властивості електродних матеріалів на основі сплаву  $\text{La}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$**

Сплав	Метод синтезу	Компактування електрода (зв'язка)	Струм заряду/розряду, mA/g	Макс. розрядна ємність, mAh/g	HRD, %	Циклічна стабільність $S$ , %	Літ-ра
$\text{La}_5\text{Ni}_{19}$	ІП, ГВ	Ni/Графіт	90/10	51	–	–	[40]
$\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$	СП	Ni/Графіт	35/70–350	340	–	36 ( $S_{280}$ )	[40]
$\text{La}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Ni}_{3,5}$	ІСП	1:3 Ni, ХП	60/60	349	41 (1500)	83 ( $S_{100}$ )	[62]
$\text{La}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Ni}_{3,5}$	ІСП	1:3 Ni, ХП	60/60	353	44 (1500)	76 ( $S_{100}$ )	[62]
$\text{La}_{0,80}\text{Mg}_{0,30}\text{Ni}_{3,67}$	ІСП	Графіт/ППП	35/70–350	335	–	66 ( $S_{230}$ )	[65]
$\text{La}_{0,75}\text{Mg}_{0,38}\text{Ni}_{3,67}$	ІСП	Графіт/ППП	35/70–350	325	–	61 ( $S_{230}$ )	[65]

Примітка. Позначення див. табл. 1.

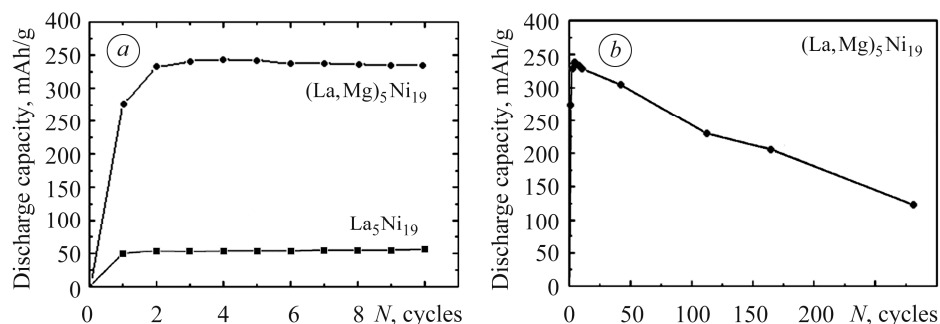


Рис. 8. Циклічна стабільність сплавів  $\text{La}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$  [40, 62, 64].

Fig. 8. Cyclic stability of the  $\text{La}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$  alloys [40, 62, 64].

**Сплави складу  $R_5\text{MgNi}_{24}$ .** Ромбоєдричні фази  $R_5\text{MgNi}_{24}$  у чистому вигляді не отримані, тому їх не вивчали. Однак у літературі [42, 66] є відомості про РСТ ізо-терми та електрохімічні властивості сплавів, в яких цю фазу зафіксовано. Озакі та інші [66] вивчали сплави  $\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{3,4-x}\text{Co}_{0,3}(\text{MnAl})_x$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ). За складу  $x = 0,2$  сплав містив ~50 wt.%  $\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$  і мав найвищі розрядні характеристики (табл. 4). Автори праці [42] досліджували сплави  $\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{3,8}$ , отримані методом іскрового спікання при 810...900°C. Фазу  $\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$  виявили в усіх сплавах, але найбільше її було (~70 wt.%) у зразках, спечених при 900°C. Сплави, спечені при нижчих температурах, виявляли кращі властивості (рис. 9; табл. 4).



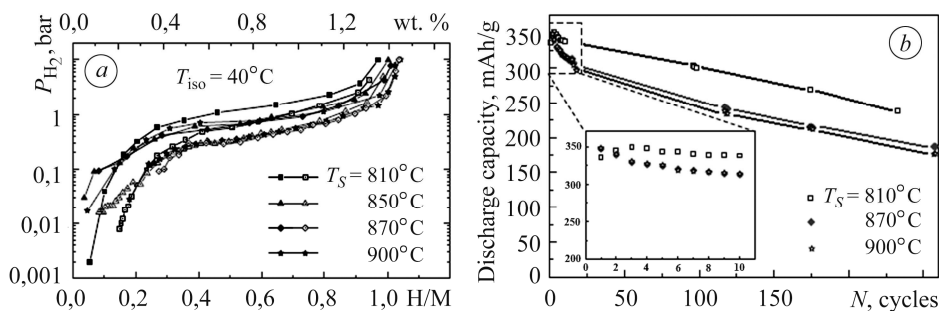


Рис. 9. PCT ізотерми та циклічна стабільність сплавів  $\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{3,8}$  [42].

Fig. 9. PCT isotherms and cyclic stability of the  $\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{3,8}$  alloys [42].

Таблиця 4. Властивості електродних матеріалів на основі сплавів  $\text{R}_{5-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{19}$

Сплав	Метод синтезу	Компактування електрода (зв'язка)	Струм заряду/розряду, mA/g	Макс. розрядна ємність, mAh/g	Циклічна стабільність, S, %	Літра
$\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{3,2}\text{Co}_{0,3}(\text{MnAl})_{0,2}$	ІП, ГВ	Ni/ПП	–	346	95 ( $S_{10}$ )	[66]
$\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{3,8}$	ІСП	Графіт/ПП	35/70–350	350	68 ( $S_{230}$ )	[42]
$\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{3,8}$	ІСП	Графіт/ПП	35/70–350	346	54 ( $S_{260}$ )	[42]
$\text{La}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{3,8}$	ІСП	Графіт/ПП	35/70–350	347	51 ( $S_{260}$ )	[42]

## ВИСНОВКИ

Тернарні сплави R–Mg–Ni мають поліпшені електрохімічні характеристики порівняно з їх бінарними R–Ni аналогами. Максимальна їх ємність 350...400 mAh/g. У сплавах з вмістом лантану вона найвища і суттєво залежить від кількості магнію, а також інших введених рідкісноземельних металів. Найкращі показники мають сплави, які містять фази  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ ,  $\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$ ,  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  та  $\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$ . Циклічна стабільність електродних магнієвмісних матеріалів обмежена їх корозійною тривкістю. Частково підвищити її, як правило, вдається введенням додатково у сплави La–Mg–Ni металів Co, Mn та Al. Здешевити електродні матеріали можна, замінивши La на менш вартісний мішметал.

**РЕЗЮМЕ.** Представлен краткий обзор структуры и водородсорбционных свойств выбранных сплавов типа R–Mg–Ni. Проанализированы преимущества их использования как электродных материалов для химических источников тока. Сконцентрировано внимание на свойствах сплавов  $\text{R}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3-4}$ . Оценена взаимосвязь между составом таких сплавов, характером их изотерм и электрохимическими характеристиками.

**SUMMARY.** A brief review on the structure and hydrogen sorption properties of the selected R–Mg–Ni alloys is given. It is suggested that the R–Mg–Ni alloys are good candidates as an electrode materials for Ni/MH rechargeable batteries. In this work the main attention is focused on the properties of the  $\text{R}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3-4}$  alloys. The relationship between the composition of these alloys, the character of PCT isotherms and electrochemical characteristics is discussed.

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. *Солонін Ю. М.* Металогідридні сплави для хімічних джерел струму // Фізико-технічні проблеми матеріалознавства НАНУ, ОРТГН. – К., 2015. – Т. 2. – С. 232–253.
9. *Virkar A. V. and Raman A.* Crystal structures of  $AB_3$  and  $A_2B_7$  rare earth nickel phases // *J. Less-Common Met.* – 1969. – **18**. – P. 59–66.
10. *Burnasheva V. V., Tarasov B. P., and Semenenko K. N.* Hydride phase of the system  $RNi_3-H_2$  where R is the cerium subgroup rare earth metal // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1982. – **27**. – P. 3039–3042.
11. *Van Essen R. H. and Buschow K. H. J.* Hydrogen sorption characteristic of Ce-3d and Y-3d intermetallic compounds // *J. Less-Common Met.* – 1980. – **70**. – P. 189–198.
12. *Hydrogen* interaction with  $PuNi_3$  type intermetallic compounds at high gaseous pressure / *Y. N. Verbetsky, S. N. Klyamkin, A. Yu. Kovriga, and A. P. Bepalov* // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1996. – **21**. – P. 997–1000.
13. *Hydriding* properties of  $LaNi_3$  and  $CaNi_3$  and their substitutes with  $PuNi_3$ -type structure / *J. Chen, H. T. Takeshita, H. Tanaka et al.* // *J. Alloys Compd.* – 2000. – **302**. – P. 304–313.
14. *Hydrogen* storage properties and structure of  $La_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}Mn_y)_3$  intermetallics and their hydrides / *R. V. Denys, B. Riabov, V. A. Yartys, R. G. Delaplane, and M. Sato* // *J. Alloys Compd.* – 2007. – **446–447**. – P. 166–172.
15. *Unusual* effects on hydrogenation: anomalous expansion and volume contraction / *V. A. Yartys, O. Isnard, A. B. Riabov, L. G. Akselrud* // *J. Alloys Compd.* – 2003. – 356–357. – P. 109–113.
16. *Structure*, chemical bonds and anisotropy in hydrides IMC with  $CeNi_3$  and  $PuNi_3$  structure / *S. A. Lushnikov, Y. N. Verbetsky, V. P. Glazkov, and V. A. Somenkov* // *J. Alloys Compd.* – 2007. – **446–447**. – P. 28–33.
17. *Cromer D. T. and Larson A. C.* The crystal structure of  $Ce_2Ni_7$  // *Acta Crystallogr.* – 1959. – **12**. – P. 855–859.
18. *Lemaire R., Paccard D., Pauthenet R.* Propriétés magnétiques des alliages de formule  $T_2Ni_7$ , dans laquelle T désigne un métal de terre rare ou l'yttrium // *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. B.* – 1967. – P. 265–1280.
19. *Buschow K. H. J. and Van Der Goot A. S.* The crystal structure of rare-earth nickel compounds of the type  $R_2Ni_7$  // *J. Less-Common Met.* – 1970. – **22**. – P. 419–428.
20. *Microstructures* and hydrogen absorption/desorption properties of La-Ni alloys in the composition range of La-77.8 ~ 83.2 at.% Ni / *T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, K. Sato, S. Fujitani, I. Yonezu, and K. Nishio* // *Acta Mater.* – 1997. – **45**. – P. 5213–5221.
21. *Polytypism* of La-Ni phases in multicomponent  $AB_5$  type hydride electrode alloys / *Y. Chen, C. A. C. Sequeira, X. Song, R. Neto, and Q. Wang* // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2002. – **27**. – P. 63–68.
22. *Elaboration* and characterization of unreported  $(Pr,Nd)_5Ni_{19}$  hydrides / *L. Lemort, M. Latroche, B. Knosp, and P. Bernard* // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509**. – P. S823–S826.
23. *Synthesis* and crystal structure of a  $Pr_5Ni_{19}$  superlattice alloy and its hydrogen absorption-desorption property / *K. Iwase, K. Sakaki, J. Matsuda, Y. Nakamura, T. Ishigaki, and E. Akiba* // *Inorg. Chem.* – 2011. – **50**. – P. 4548–4552.
24. *Takeda S., Kitano Y., and Komura Y.* Polytypes of the intermetallic compounds  $Sm_5Ni_{19}$  // *J. Less-Common Met.* – 1982. – **84**. – P. 317–325.
25. *Novel* intermetallic hydrides / *V. A. Yartys, A. B. Riabov, R. V. Denys, M. Sato, and R. G. Delaplane* // *J. Alloys Compd.* – 2006. – **408–412**. – P. 273–279.
26. *Crystal* chemistry and thermodynamic properties of anisotropic  $Ce_2Ni_7H_{4.7}$  hydride / *R. V. Denys, V. A. Yartys, M. Sato, A. B. Riabov, and R. G. Delaplane* // *J. Solid State Chem.* – 2007. – **180**. – P. 2566–2576.
27. *Filinchuk Y. E., Yvon K., and Emerich H.* Tetrahedral D atom coordination of nickel and evidence for antisostructural phase transition in orthorhombic  $Ce_2Ni_7D_{-4}$  // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 2914–2920.

28. *Elaboration and characterization of new pseudo-binary hydride-forming phases Pr<sub>1.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>7</sub> and Pr<sub>3.75</sub>Mg<sub>1.25</sub>Ni<sub>19</sub>: a comparison to the binary Pr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> and Pr<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> ones* / L. Lemort, M. Latroche, B. Knosp, P. Bernard // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – **115**. – P. 19437–19444.
29. *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.
30. *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.
31. *Zhou H., Wang Y., and Yao Q.* The 673 and 1123K isothermal sections (partial) of the phase diagram of the Ce–Mg–Ni ternary system // *J. Alloys Compd.* – 2006. – **407**. – P. 129–131.
32. *The 773 and 1123K 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.
33. *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, and W. Li // *J. Alloys Compd.* – 2007. – **429**. – P. 116–118.
34. *Kadir K., Sakai T., and Uehara I.* Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi<sub>2</sub> Laves-type layers alternating with AB<sub>5</sub> layers // *J. Alloys Compd.* – 1997. – **257**. – P. 115–121.
35. *Structure, homogeneity ranges, magnetic, and electrical properties of the ordered Laves phases RENi<sub>4</sub>Mg with MgCu<sub>4</sub>Sn type structure* / S. Linsinger, M. Eul, Ch. Schwickert et al. // *Intermetallics.* – 2011. – **19**. – P. 1579–1585.
36. *Villars P. and Cenzual K.* Pearson's crystal data - Crystal database for inorganic compounds // ASM Int., Material Park, OH, Release, 2010/2011.
37. *Kadir K., Noreus D., and Yamashita I.* Structural determination of AMgNi<sub>4</sub> (where A = Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe<sub>5</sub> type structure // *J. Alloys Compd.* – 2002. – **245**. – P. 140–143.
38. *Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of NdMgNi<sub>4</sub> alloy* / V. V. Shtender, R. V. Denys, V. Paul-Boncour, Yu. V. Verbovytsky, and I. Yu. Zavalii // *J. Alloys Compd.* – 2015. – **639**. – P. 526–532.
39. *Structural Study of La<sub>4</sub>MgNi<sub>19</sub> Hydride by In Situ X-ray and Neutron Powder Diffraction* / J. Nakamura, K. Iwase, H. Hayakawa, Y. Nakamura, and E. Akiba // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**. – P. 5853–5859.
40. *Elaboration and characterization of magnesium-substituted La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni–MH battery* / A. Férey, F. Cuevas, M. Latroche, B. Knosp, P. Bernard // *Electrochimica Acta.* – 2009. – **54**. – P. 1710–1714.
41. *Comparative investigations on hydrogen absorption-desorption properties of Sm–Mg–Ni compounds: The effect of [SmNi<sub>5</sub>]/[SmMgNi<sub>4</sub>] unit ratio* / Q. Zhang, Z. Chen, Y. Li, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang, and M. Zhu // *J. Phys. Chem.* – 2015. – **119**. – P. 4719–4727.
42. *Structural and chemical analyses of the new ternary La<sub>5</sub>MgNi<sub>24</sub> phase synthesized by Spark Plasma Sintering and used as negative electrode material for Ni–MH batteries* / J. Zhang, B. Villeroy, B. Knosp, P. Bernard, M. Latroche // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – **37**. – P. 5225–5233.
43. *Denys R. V., Yartys A. Y., and Webb C. J.* Hydrogen in La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>D<sub>13</sub>: The role of magnesium // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**. – P. 4231–4238.
44. *Yartys V. A. and Denys R. V.* Structure-properties relationship in RE<sub>3-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>9</sub>H<sub>10-13</sub> (RE = La, Pr, Nd) hydrides for energy storage // *J. Alloys Compd.* – 2015. – **645**. – P. 5412–5418.
45. *Mg substitution effect on the hydrogenation behaviour, thermodynamic and structural properties of the La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>–H(D)<sub>2</sub> system* / R. V. Denys, A. B. Riabov, V. A. Yartys, M. Sato, and R. G. Delaplane // *J. Solid State Chem.* – 2008. – **181**. – P. 812–821.
46. *Denys R. V. and Yartys V. A.* Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the La<sub>3-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>9</sub> hydrides // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509S**. – P. S540–S548.
47. *Mechanistic and kinetic study of the electrochemical charge and discharge of La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> by in situ powder neutron diffraction* / M. Latroche, F. Cuevas, W.-K. Hu, D. Sheptyakov, R. V. Denys, and V. A. Yartys // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – **118**. – P. 12162–12169.
48. *Structure and electrochemical characteristics of RENi<sub>3</sub> alloy* / X. Zhang, W. Yin, Y. Chai, and M. Zhao // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2005. – **117**. – P. 123–128.
49. *Гідриди заміщення похідних на основі сполуки YNi<sub>3</sub>* / В. В. Березовець, Р. В. Денис, О. Б. Рябов, І. Ю. Завалій // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2007. – **43**, № 4. – С. 47–52. (*Hydrides of substituted derivatives based on the YNi<sub>3</sub> compound* . V. V. Berezovets', R. V. Denys, O. B. Ryabov, and I. Yu. Zavalii // *Materials Science.* – 2007. – **43**, № 4. – P. 499–507.)
50. *Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of La<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Ni<sub>9</sub> (x = 1.6–2.2) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries* / B. Liao,

- Y. Q. Lei, L. X. Chen, G. L. Lu, H. G. Pan, and Q. D. Wang // *J. Power Sources*. – 2004. – **129**. – P. 358–367.
51. *Effect of Co substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_9$  ( $x = 0.1 \dots 0.5$ ) hydrogen storage electrode alloys* / B. Liao, Y. Q. Lei, L. X. Chen, G. L. Lu, H. G. Pan, and Q. D. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2004. – **50**. – P. 1057–1063.
  52. *The effect of Al substitution for Ni on the structure and electrochemical properties of  $\text{AB}_3$ -type  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)_9$  ( $x = 0 \dots 0.05$ ) alloys* / B. Liao, Y. Q. Lei, L. X. Chen, G. L. Lu, H. G. Pan, and Q. D. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **404–406**. – P. 665–668.
  53. *Фазово-структурні та електрохімічні властивості сплавів  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$*  / Ю. В. Вербо-вицький, Р. В. Денис, В. В. Штендер, І. Ю. Завалій // *Порошкова металургія*. – 2015. – № 3/4. – С. 127–135.
  54. *Hydrogen sorption and electrochemical properties of intermetallics compounds  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  and  $\text{La}_2\text{Ni}_6\text{Co}$*  / E. Levin, P. Donskoy, S. Lushnikov, V. Verbetsky, T. Safonova, and O. Petrii // *Hydrogen Mat. Sci. Chem. Carbon Nanomat.* – 2005. – **172**. – P. 503–510.
  55. *Hydrogen-sorption and electrochemical properties of intermetallic compound  $\text{La}_2\text{Ni}_7$*  / E. E. Leviv, P. A. Donskoy, A. V. Morozkin, V. N. Verbetsky, T. Ya. Safonova, O. A. Petrii // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, ICHMS'2003, Sudak, Crimea, Ukraine, 14–20 September 2003*. – P. 174–175.
  56.  *$(\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Ni}_7$ -based compounds: structural and hydrogen storage properties* / Q. Zhang, B. Zhao, M. Fang, C. Liu, Q. Hu, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang, and M. Zhu // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**. – P. 2976–2983.
  57. *Structure and electrochemical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{7.0}$  ( $x = 0.3 \dots 0.6$ ) hydrogen storage alloys* / F. Zhang, Y. Luo, D. Wang, R. Yan, L. Kang, and J. Chen // *J. Alloys Compd.* – 2007. – **439**. – P. 181–188.
  58. *Effect of La/Mg on the structure and electrochemical performance of La–Mg–Ni system hydrogen storage electrode alloy* / X. Dong, F. Lu, Y. Zhang, L. Yang, and X. Wang // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – **108**. – P. 251–256.
  59. *Si T. Z., Zhang Q. A., and Liua N. Investigation on the structure and electrochemical properties of the laser sintered  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$  hydrogen storage alloys* // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – **33**. – P. 1729–1734.
  60. *Development of high-capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys* / S. Yasuoka, Y. Magari, T. Murata, T. Tanaka, J. Ishida, H. Nakamura, T. Nohma, M. Kihara, Y. Baba, and H. Teraoka // *J. Power Sources*. – 2006. – **156**. – P. 662–666.
  61. *Crystal structure and cyclic hydrogenation property of  $\text{Pr}_4\text{MgNi}_{19}$*  / K. Iwase, N. Terashita, K. Mori, H. Yokota, and T. Suzuki // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**. – P. 14270–14274.
  62. *Phase structure and electrochemical characteristics of high-pressure-sintered La–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys* / J. Liu, S. Han, Y. Li, Y. Lv, S. Yang, J. Zhang, and J. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2013. – **111**. – P. 18–24.
  63. *Effect of magnesium content and quenching rate on the phase structure and composition of rapidly solidified  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  metal hydride battery electrode alloy* / C. C. Nwakwuo, T. Holm, R. V. Denys, W. Hu, J. P. Maehlen, J. K. Solbert, and A. Yartys // *J. Alloys Compd.* – 2013. – **555**. – P. 201–208.
  64. *Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  anode for Ni-metal hydride batteries* / W. Hu, R. V. Denys, C. C. Nwakwuo, T. Holm, J. P. Maehlen, J. K. Solbert, and V. A. Yartys // *Electrochimica Acta*. – 2013. – **96**. – P. 27–33.
  65. *Investigation of the phase occurrence, H sorption properties, and electrochemical behavior in the composition ranges  $\text{La}_{0.75-0.80}\text{Mg}_{0.30-0.38}\text{Ni}_{3.67}$*  / J. Zhang, M. Latroche, C. Magen et al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – **118**. – P. 27808–27814.
  66. *Stacking structures and electrode performances of rare earth-Mg–Ni-based alloys for advanced nickel-metal hydride battery* / T. Ozaki, M. Kanemoto, T. Kakeya, Y. Kitano, M. Kuzuhara, M. Watada, S. Tanase, and T. Sakai // *J. Alloys Compd.* – 2007. – **446–447**. – P. 620–624.

Одержано 14.05.2015