

УДК 546.3:544.653

ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ ТА СПОЛУК З ВЕЛИКИМ ВМІСТОМ МАГНІЮ

Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ, В. В. ОПРИСК, В. В. ШТЕНДЕР, І. Ю. ЗАВАЛІЙ

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

Подано короткий аналіз праць з газового та електрохімічного гідрування сплавів з високим вмістом магнію, зокрема, на основі R_2Mg_{17} та RMg_{12} . Проаналізовані методи поліпшення воденьсорбційних властивостей магнієвих композитів та вплив на них різних додатків. Показано як тривалість помолу та кількість доданих каталізаторів діють на воденьсорбційні та електрохімічні властивості композитів. Практично у всіх випадках цей вплив є позитивним, а основні параметри можуть зростати на значний відсоток.

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

A brief analysis of experimental works on solid gas and electrochemical hydrogenation of the alloys with high magnesium content, in particular, based on R_2Mg_{17} and RMg_{12} is given. Methods for improving the hydrogen sorption properties of magnesium-based composites and the effect of various additions on these properties are analyzed. It is shown that the grinding time and the amount of added catalysts significantly affect the hydrogen sorption and electrochemical properties of the composites. In almost all cases, this influence is positive, and the increase in basic parameters can have a significant percentage.

Keywords: *rare-earth alloys, magnesium alloys, hydrides, electrochemical properties, electrode materials.*

Вступ. Сплави на основі Mg розглядають як дуже перспективні кандидати для виготовлення негативних електродів для Ni/MH вторинних батарей завдяки своїй досить високій електрохімічній потужності, низькій вартості і доступності ресурсам [1]. Серед усього різноманіття магнієвих матеріалів, які здатні поглинати водень, сплави РЗМ–Mg–Ni (РЗМ – рідкісноземельний метал) в області багатій на нікель вже застосовують у нікель–металогідридних батареях як електродний матеріал. Склад, структура та властивості таких матеріалів описано раніше [2, 3].

Зростає інтерес до вивчення сплавів типу Mg–Ni з вмістом магнію більше 50 at.%. Такі сплави приваблюють тим, що розрахована теоретична ємність для Mg досягає 2205 mAh/g у перерахунку на MgH_2 , а для Mg_2Ni фази вона становить ~ 999 mAh/g, що відповідає гідриду Mg_2NiH_4 . Однак практичне застосування сплавів на основі Mg стримується їхньою невисокою кінетикою гідрування/дегідрування за кімнатної температури та їх швидкою деградацією в лужному розчині [4–7]. Показано, що аморфізація та нанокристалізація є дуже ефективними способами для активації електродів зі сплавів на основі Mg [5–8]. Поліпшені властивості переважно інтерпретують відповідною нано- або аморфною мікроструктурою, яка полегшує дифузію водню та реакцію переносу заряду, і, відтак, призводить до високої електрохімічної ємності [9–11]. Подальше поліпшення електродних характеристик сплавів на основі Mg досягнуто легуванням іншими елементами [12, 13]. Заміна у сплавах Mg–Ni магнію або нікелю на інші, наприклад, d- або/й

Контактна особа: Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ, e-mail: xintermetallics@gmail.com

p-елементи, підвищує корозійну стійкість сплаву в лужному розчині внаслідок утворення оксидного шару на поверхні сплаву, що затримує подальше окиснення Mg і призводить до збагачення Ni на поверхні сплаву. Узагальнення щодо властивостей таких сплавів можна знайти в оглядових працях [14, 15]. Останнім часом інтенсивно почали досліджувати багатокomпонентні сплави та композити з високим вмістом магнію, які містять у своєму складі як перехідні *d*-метали, так і рідкісноземельні (R), що і буде предметом цієї оглядової праці. Однак для розуміння воденьсорбційних та електрохімічних властивостей сплавів необхідно мати повну інформацію про їх фазовий склад, тому спочатку розглянемо ступінь вивченості тернарних систем рідкісноземельний метал (R) – перехідний метал (M) – магній в області багатій на магній (> 50 at.%).

Ступінь вивченості потрійних систем R–M–Mg. Бінарні діаграми стану, які обмежують потрійні, вивчені досить повно, усю інформацію про них можна знайти в праці [16]. Як приклад, згадаємо систему La–Mg. У ній за вмісту магнію > 50 at.% утворюються такі бінарні сполуки: LaMg₂ (структурний тип MgCu₂), LaMg₃ (BiF₃), La₅Mg₄₁ (Ce₅Mg₄₁), La₂Mg₁₇ (Th₂Ni₁₇) та LaMg₁₂ (LaMg₁₂). Взаємодія із воднем таких сполук здебільшого відбувається за схемою $2R_xMg_y + (3x+2y)H_2 = 2yMgH_2 + 2xRH_3$. Системи R–M–Mg в області багатій на магній вивчені мало. Однак наявні дані вказують на складну взаємодію компонентів у цій області, тут виявлено значну кількість тернарних сполук та часто із власними складними структурами [17–38]. Діаграми стану досліджено у повному концентраційному інтервалі або частково лише для деяких систем, зокрема ізотермічні перерізи побудовано для Ce–Fe–Mg [18], Nd–Fe–Mg [19], Tb–Fe–Mg [20], Y–Co–Mg [21], La–Co–Mg [22], Nd–Co–Mg [23], Tb–Co–Mg [24], Y–Ni–Mg [26], La–Ni–Mg [27], Ce–Ni–Mg [28], Pr–Ni–Mg [29], Nd–Ni–Mg [30], Gd–Ni–Mg [31], Tb–Ni–Mg [20], Y–Cu–Mg [34], La–Cu–Mg [35], Tb–Cu–Mg [20] та La–Ag–Mg [36]. Системи з Ni та Cu багатіші на тернарні сполуки порівняно з Fe та Co. Інші системи досліджували на предмет існування ізоstrukturних сполук. На сьогодні відомо 18 стехіометричних складів для сполук із високим вмістом магнію (≥ 50 at.%), для яких повністю встановлена структура. Це сполуки таких структурних типів: NdNiMg₁₅, NdNi₂Mg₂₀, Ce₂Fe₂Mg₁₅, Nd₁₆Mg₉₆Ni₁₂, LaAg₂Mg₁₀, Ce₂Ru₄Mg₁₇, Y₂Ni₂Mg₁₁, Y₉Co₂Mg₃₀, NdNiMg₅, UCoAl₄, TbCuMg₄, Sm₃RuMg₇, Gd₃Ru₄Al₁₂, CeRu₂Mg₅, Y₅Cu₅Mg₁₆, Y₅Cu₅Mg₁₃, Y₆Co₂Mg₉, Nd_{4,67}Ru₃Mg_{8,83}, MgCuAl₂ [17, 25, 32, 33, 37]. Варто також зазначити, що деякі системи характеризуються утворенням сполук із довгоперіодичними впорядкованими структурами або структурами зрощення, які в англomовній літературі позначають аббревіатурою LPSO (long-period stacking/ordered structure). Такі сполуки часто містять > 80 at.% магнію та є дуже пластичними, через що дослідження структури останніх методом порошку або монокристала є досить проблемним. Структуру таких сполук вивчають переважно на литих зразках за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). LPSO структури складаються з щільно упакованої магнієвої матриці з R/M атомами. Яскравим прикладом цього типу сполук є Y₉Mg₃₀Co₂ та Y₂Mg₁₁Ni₂ [25, 32]. У першому випадку подвійні октаедри з атомами кобальту є всередині в магнієвій матриці (Y₉@Co₂). Для другої сполуки можна виділити кластери [Y₄Ni₂@Mg₁₈] та [Y₂Ni₄@Mg₂₀]. Такі типи сполук є цікаві для дослідження їх механічних властивостей, проте і вивчення їхніх воденьсорбційних характеристик теж актуальне.

Воденьсорбційні властивості сплавів та композитів на основі R₂Mg₁₇. Добре відомо, що інтерметаліди для зберігання водню здебільшого складаються з елементів А, які поглинають водень, і В, які не поглинають. Винятком є матеріали систем R–Mg [38]. Наприклад, у сполуках La₂Mg₁₇, CeMg₁₂, Ce₅Mg₄₁ обидва елементи R і Mg є гідридотвірними і мають негативну ентальпію реакції взаємодії з H₂. Саме тому воденьсорбційні властивості цих та інших сполук з високим

вмістом магнію привертають увагу дослідників. Наприклад, $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ з водень-сорбційною ємністю ~ 6 wt.% поглинає водень за температури $\sim 350^\circ\text{C}$ [39]. Проте за циклування сорбція-десорбція водню сполукою суттєво погіршується в результаті диспропорціонування: $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + 20\text{H}_2 \rightarrow 2\text{LaH}_3 + 17\text{MgH}_2$. Десорбція водню відбувається за схемою: $2\text{LaH}_3 + 17\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{LaH}_x + (20 - x) \text{H}_2 + \text{Mg}$. Тут рідкісноземельний метал відіграє роль каталізатора, який покращує кінетику. Тому важливо вдосконалювати ємність та кінетичні характеристики сорбції-десорбції водню сплавами вищеперерахованими способами. Наприклад, для механічно помеленого сплаву LaNiMg_{17} спостерігали кращу кінетику гідрування/дегідрування, а також дещо більшу ємність десорбції водню порівняно з чистим $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ [40].

Низка праць [41–46] присвячена дослідженню механічно помелених сплавів на основі $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ з додаванням нікелю та кобальту. Додавання Co до вихідної сполуки суттєво поліпшує розрядну ємність та глибокий розряд (HRD) електродів [41]. Проте циклічна стабільність такого матеріалу погіршувалася зі збільшенням кількості доданого під час кульового помелу Co (табл. 1). Варто зазначити, що ємність електродів із вмістом кобальту $x = 150$ та 200 wt.% є значно більшою, ніж для $x = 50$ та 100 wt.% (рис. 1a). Щодо фазового складу меленого сплаву $\text{La}_2\text{Mg}_{17-x}$ wt.% Co, то додавання останнього, суттєво збільшує аморфізацію сплаву. За помелу 90 h та $x = 50$ wt.% Co на дифракційних спектрах (XRD) можна розрізнити лише піки кобальту, а за додавання більшої кількості металу композит практично повністю аморфізується.

Дослідження поглинання водню за кульового помелу $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ з x wt.% Ni показало [42], що при $x = 50$ wt.% Ni досягається воденьсорбційна ємність до 5,796 wt.% водню за тиску 3 МПа і практично 5,229 wt.% водню лише за 2 min, що є найкращим показником порівняно з іншими помеленими сплавами $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ з більшим вмістом нікелю. Фазовий склад різноманітніший, ніж за кобальту. При $x = 50$ wt.% Ni на XRD присутні піки фаз Mg_2Ni та Ni; за збільшеного вмісту Ni зразок практично повністю аморфізується.

Електрохімічні дослідження для меленого сплаву $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ з x wt.% Ni показали, що максимальна ємність досягається на першому циклі, а потім суттєво зменшується. Максимальне значення розрядної ємності характерне для композита з $x = 200$ wt.% Ni, але композитні матеріали з вмістом нікелю $x = 50$ та 100 wt.% демонструють кращу стабільність (рис. 1b). Зроблено припущення [42], що деформація кристалічної ґратки або утворення аморфної фази/фаз призводять до зниження здатності матеріалу поглинати водень. Проте електрохімічні випробування показали, що з підвищенням вмісту Ni розрядна ємність збільшилась, але таке зростання є незначне порівняно з додаванням Co. Що ж до стабільності таких електродів, то вона є кращою для чистого $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$, ніж для композитних матеріалів. Як стверджують у праці [45], поліпшити воденьсорбційні властивості таких композитів можна додатковим введенням каталізаторів, зокрема, TiF_3 . Як приклад, автори показують позитивний його вплив для композита $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ з 150 wt.% Ni (рис. 1c).

Досліджено [43, 44] воденьсорбційні властивості заміщених сплавів типу 2:17 для складу $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$. Показано, що $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ має достатньо високу ємність і може бути ефективним матеріалом для зберігання водню. Після трьох циклів активації найбільша воденьсорбційна ємність цієї сполуки є при 473 K і поглинає 4,3 wt.% водню за 1 min. Загалом литий сплав поглинає від 2,6 wt.% водню при 373 K та 4,6 wt.% водню при 600 K. При цьому десорбує лише 2,2 wt.% водню в першому циклі при 613 K та 4,12...4,4 wt.% після четвертого. Показано, що після помелу сполуки $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ в атмосфері аргону, його воденьсорбційні властивості суттєво поліпшуються [43]. Серед досліджених матеріалів сплав, який подрібнювали упродовж 20 h, показав найкращі властивості. Він може по-

глинати 2,8 wt.% водню при температурі 300 К і 5 wt.% водню при 600 К упродовж 15 min, а десорбує 4,98 wt.% водню при 613 К упродовж 10 min. Залежно від середовища помелу змінювалися і воденьсорбційні властивості матеріалів. Властивості меленого сплаву $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ суттєво поліпшувалися за помелу в атмосфері тетрагідрофурану (ТГФ) [44]. Такий сплав показав кращу кінетику гідрування при 300 і 600 К. Обсяг водню становив 4,2 wt.% при 300 К і 5,1 wt.% при 600 К. Воденьсорбційні властивості сплаву, меленого в атмосфері аргону, поступалися таким для мелених сплавів у ТГФ, але були кращі порівняно з помелом в толуолі при 600 К, тоді як за нижчих температур (300 К) властивості зберігання водню меленим сплавом в органічній рідині (толуол або ТГФ) перевершували такі для сплаву, отриманого помелом в атмосфері аргону [45].

Таблиця 1. Властивості електродних матеріалів на основі R_2Mg_{17}

Сплав	Метод синтезу*	Компактування електрода** (зв'язка)**	Струм заряду/розряду, mA/g	Макс. розрядна ємність, mAh/g	HRD, %***	Циклічна стабільність S, %	Літра
$\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{-50Co}$	ІП, МП	1:4 Ni, ХП	300/180	22	29 (1440)	70 (S_{20})	[41]
$\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{-200Co}$	ІП, МП	1:4 Ni, ХП	300/180	748	58 (1440)	22 (S_{20})	[41]
$\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{-50Ni}$	ІП, МП	1:4 Ni, ХП	40/40	24	35 (900)	65 (S_{15})	[42]
$\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{-200Ni}$	ІП, МП	1:4 Ni, ХП	40/40	353	40 (900)	38 (S_{15})	[42]
$\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{-150Ni}$	МП-0TiF ₃	1:4 Ni, ХП	40/40	485	52 (160)	48 (S_{20})	[45]
$\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{-150Ni}$	МП-3TiF ₃	1:4 Ni, ХП	40/40	787	57 (160)	37 (S_{20})	[45]
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3\text{-50Ni}$	ІП, МП	1:4 Ni, ХП	50/40	327	–	62 (S_{10})	[46]
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3\text{-100Ni}$	ІП, МП	1:4 Ni, ХП	50/40	1004	–	35 (S_{10})	[46]

* Тут і далі ІП – індукційне плавлення; ПФ – плавлення під флюсом; МП – механічний помел; ** ХП – холодне пресування (наприклад, із порошком нікелю у співвідношенні 1:3); *** HRD (дослівно високошвидкісна розрядність) – глибокий розряд $\text{HRD} = 100\% \cdot C_i/C_{dis}$; у дужках – густина струму розряду (наприклад, $I_{\text{HRD}} = 1440 \text{ mA/g}$).

Порівняно з литим $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ спостерігали значне поліпшення електрохімічної ємності, обумовлене утворенням аморфного композита. Матеріали $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3 + x \text{ wt.\% Ni}$ ($x = 100$ і 200), отримані помелом у кульовому млині (50 h) показали ємність $\sim 1000 \text{ mAh/g}$ при 298 К [46]. Додавання Ni є важливим чинником для пришвидшення отримання аморфного сплаву. Циклічна деградація композитного матеріалу залежить від ступеня аморфності і кількості доданого Ni (рис. 1d).

Досліджено [47] композитний матеріал $\text{Nd}_{1,5}\text{Mg}_{17}\text{Ni}_{0,5}\text{-Fe}_3\text{O}_4$ та показано його покращені термодинамічні і кінетичні властивості поглинання і десорбції водню. Зразки синтезовано двома способами: без мікрохвильового поля (зразок 1) та мікрохвильовим спіканням (зразок 2) з частотою мікрохвильового генератора 2,45 GHz. Варто зазначити, що в усіх зразках присутній чистий магній, а після активації для обох зразків ідентифіковано піки MgH_2 , а також Nd_2H_5 . Особливістю зразка 2 є відсутність незв'язаного нікелю (до та після гідридної активації), а також присутність оксидів неодиму (Nd_2O_3 до та NdO_2 після активації). Воденьсорбційна ємність для зразка 1 є лише 2,2 wt.% в температурному інтервалі від 553 до 623 К, водночас зразок 2 має достатньо високу ємність, яка сягає 4,48...4,60 wt.% за тієї

ж температури з низьким, рівним і широким плато на діаграмі, і більшість поглинутого водню десорбує за температури понад 553 К і тиску 0,1 МПа. Така суттєва різниця пояснюється методикою приготування сплавів. У зразка 2 частинки були меншого розміру та мали гомогенніший склад.

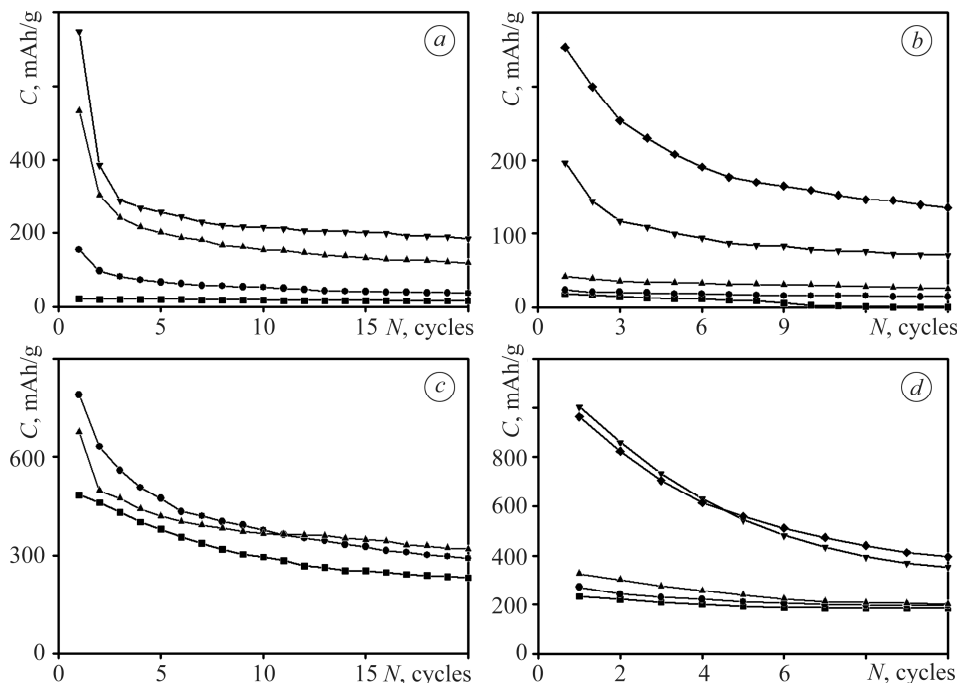


Рис. 1. Циклічна стабільність сплавів на основі мелених композитів $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + x$ wt.% Co (a: ■ – $x = 50$, ● – 100, ▲ – 150, ▼ – 200); $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + x$ wt.% Ni (b: ■ – $x = 0$, ● – 50, ▲ – 100, ▼ – 150, ◆ – 200); $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + 150$ wt.% Ni + y wt.% TiF_3 (c: ■ – $y = 0$, ● – 3, ▲ – 5); $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3 + x$ wt.% Ni (d: ■ – литий сплав, ● – $x = 0$, ▲ – 50, ▼ – 100, ◆ – 200).

Fig. 1. Cyclic stability of the alloys based on ball-milled composites: $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + x$ wt.% Co (a: ■ – $x = 50$, ● – 100, ▲ – 150, ▼ – 200); $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + x$ wt.% Ni (b: ■ – $x = 0$, ● – 50, ▲ – 100, ▼ – 150, ◆ – 200); $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + 150$ wt.% Ni + y wt.% TiF_3 (c: ■ – $y = 0$, ● – 3, ▲ – 5); $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3 + x$ wt.% Ni (d: ■ – as-cast, ● – $x = 0$, ▲ – 50, ▼ – 100, ◆ – 200).

Досліджували вплив ультрависокого тиску (УВТ, до 5 GPa) на фазові перетворення і воденьсорбційні властивості на прикладі сплаву LaMg_4Ni [48]. Литий сплав містив $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$, LaMg_2Ni і Mg_2Ni фази, водночас після УВТ спостерігали нову фазу LaMg_3 у зразках. Розподіл фаз після УВТ однорідніший, ніж в литому сплаві. Особливий інтерес викликає те, що сплави після УВТ володіють кращими властивостями активації і температура десорбції знижується на 50 К порівняно з литим сплавом. Кількість десорбції водню в сплаві, який синтезовано за 5 GPa та при 973 К, становить 2,69 wt.% при 573 К, що відповідає 89,6% від насичення. Проте відповідні значення змінюються до 1,75 wt.% і 58,3% у литому сплаві, відповідно. Це підтверджує, що УВТ є одним з ефективних способів поліпшення воденьсорбційних характеристик R–Mg–Ni сплавів.

Додаткове легування сплавів, зокрема часткове заміщення нікелю на алюміній, розглянуто в праці [49]. Сплави $\text{LaMg}_{8,4}\text{Ni}_{2,34-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 0,20$) мають однакові фазові складі $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$, LaMg_2Ni і Mg_2Ni . Проте їх фазова морфологія явно відрізняється. Сплав $\text{LaMg}_{8,4}\text{Ni}_{2,14}\text{Al}_{0,2}$ є однорідніший порівняно з $\text{LaMg}_{8,4}\text{Ni}_{2,34}$. Криві тиск–склад–температура показують, що оборотна ємність для зберігання водню $\text{LaMg}_{8,4}\text{Ni}_{2,14}\text{Al}_{0,2}$ вища при 558 К зі значенням 3,22 wt.% порівняно з 3,01 wt.% для $\text{LaMg}_{8,4}\text{Ni}_{2,34}$. Крім того, сплав $\text{LaMg}_{8,4}\text{Ni}_{2,14}\text{Al}_{0,2}$ також показує більшу кіне-

тику гідрування/дегідрування. Отже, часткове заміщення Al на Ni може ефективно збільшити ємність зберігання водню і підвищити кінетичну ефективність магнію і сплавів на основі перехідних металів, які, безумовно, стимулюватимуть досягнення високої воденьсорбційної ємності сплавів.

Воденьсорбційні властивості сплавів та композитів на основі RMg_{12} . У нещодавніх публікаціях показано, що сполуки RMg_{12} можуть мати значне відхилення від стехіометричного складу 1:12 (LaMg_{12-x}) і утворювати сполуки RMg_{-11} [50, 51]. Ба більше, сполуку LaMg_{-11} синтезовано з використанням порошкової металургії в поєднанні з воднем. Повна термодесорбція водню у вакуумі з нанокompозита $\text{LaN}_3 + 12\text{MgH}_2$ відбувається за порівняно низьких температурах (нижче 500°C) і призводить до утворення бінарного інтерметаліду LaMg_{12-x} [51]. Врахувавши дефектність структур RMg_{12} , показали можливість розчинення Ni в сполуці LaMg_{12} [52]. Ni замінює як La, так і Mg з утворенням інтерметаліду $\text{La}_{1,7}\text{Mg}_{16,7}\text{Ni}_{0,6}$. Для виготовлення таких сплавів застосовано методику швидкого охолодження з розплаву (ШО) на мідному барабані (при 300...2000 rpm), з допомогою якої сформували дуже дрібні, майже аморфні мікроструктури. Позитивний вплив методики ШО на збільшення воденьсорбційної ємності інтерметаліду LaMg_{12} показано в праці [53]. Суттєве зростання воденьсорбційної ємності уже спостерігаємо після 5 циклу гідрування. Сплав $\text{LaMg}_{11}\text{Ni}$, отриманий на найвищій швидкості охолодження (2000 rpm), найшвидше поглинав водень. Максимальна воденьсорбційна ємність гідрування (5,02 wt.% H) досягнута для зразка $\text{LaMg}_{11}\text{Ni}$ (300 rpm). Можливо це пов'язано з фазовим складом сплавів [52]. Отже, зіставляючи сплави LaMg_{12} та $\text{LaMg}_{11}\text{Ni}$, можна зробити висновок, що введення Ni в поєднанні з ШО призводить до різкого збільшення швидкості гідрування/дегідрування в результаті наноструктурування зразків і через каталітичний вплив Ni в $\text{LaMg}_{11}\text{Ni}$, який також містить Mg_2Ni [54]. Вплив умов помелу на термодинамічні параметри та кінетику десорбції водню у композитах $\text{RMg}_{11}\text{Ni}-x$ wt.% Ni ($x = 100$ і 200) розглянуто у працях [55, 56]. Зазначається, що зростання нікелю незначно понижує ΔH та ΔS ; збільшення тривалості помолу композитів підвищує кінетику десорбції водню.

Таблиця 2. Властивості електродних матеріалів на основі RMg_{12}

Сплав	Метод синтезу	Компактування електрода (зв'язка)	Струм заряду/розряду, mA/g	Макс. розрядна ємність, mAh/g	HRD, %	Циклічна стабільність S, %	Літра
$\text{LaMg}_{11}\text{Ni}-200\text{Ni}$	ПІ, 60МП	1:4 Ni, ХП	300/180	823	33 (2155)	54 (S_{20})	[57]
$\text{LaMg}_{11}\text{Ni}-200\text{Ni}$	ПІ, 90МП	1:4 Ni, ХП	300/180	1002	35 (2155)	47 (S_{20})	[57]
$\text{PrMg}_{12}-150\text{Ni}$	ПФ, МП	1:3 Ni, ХП	1000/50	880	35 (1200)	16 (S_{30})	[58]
$\text{PrMg}_{11}\text{Ni}-150\text{Ni}$	ПФ, МП	1:3 Ni, ХП	1000/50	973	37 (1200)	20 (S_{30})	[58]
$\text{PrMg}_{10}\text{Ni}_2-150\text{Ni}$	ПФ, МП	1:3 Ni, ХП	1000/50	756	32 (1200)	30 (S_{30})	[58]
$\text{LaMg}_{11}\text{Ni}-200\text{Ni}$	ПІ, 20МП	1:4 Ni, ХП	60/60	891	52 (1500)	27 (S_{20})	[59]
$\text{LaMg}_{11}\text{Ni}-200\text{Ni}$	ПІ, 40МП	1:4 Ni, ХП	60/60	1054	45 (1500)	37 (S_{20})	[59]

У низці праць [57–60] сплави 1:12 розглянуто як перспективні матеріали для хімічних джерел струму (табл. 2). Сплави $\text{RMg}_{11}\text{Ni} + x$ wt.% Ni, отримані помелом у млині з додаванням Ni (x wt.% = 100; 150 і 200), показують ємності близькі до 1000 mAh/g. Для цих сплавів, як і для інших, тривалість помелу збільшує розрядну ємність електродів (рис. 2) [57, 59]. Як бачимо, незважаючи на високу по-

чаткову розрядну ємність, поліпшити циклічну стабільність для таких сплавів не вдається [57, 58]. Результати праці [59] показують кращу циклічну стабільність порівняно з результатами [57, 58]. Показано, що важливим чинником, який впливає на збільшення розрядної ємності таких електродних матеріалів, є кількість доданого Ni [59]. Ймовірно це пов'язано не тільки із каталітичною дією нікелю на електрохімічне гідрування композитів, але також з його безпосередньою участю у електрохімічних процесах.

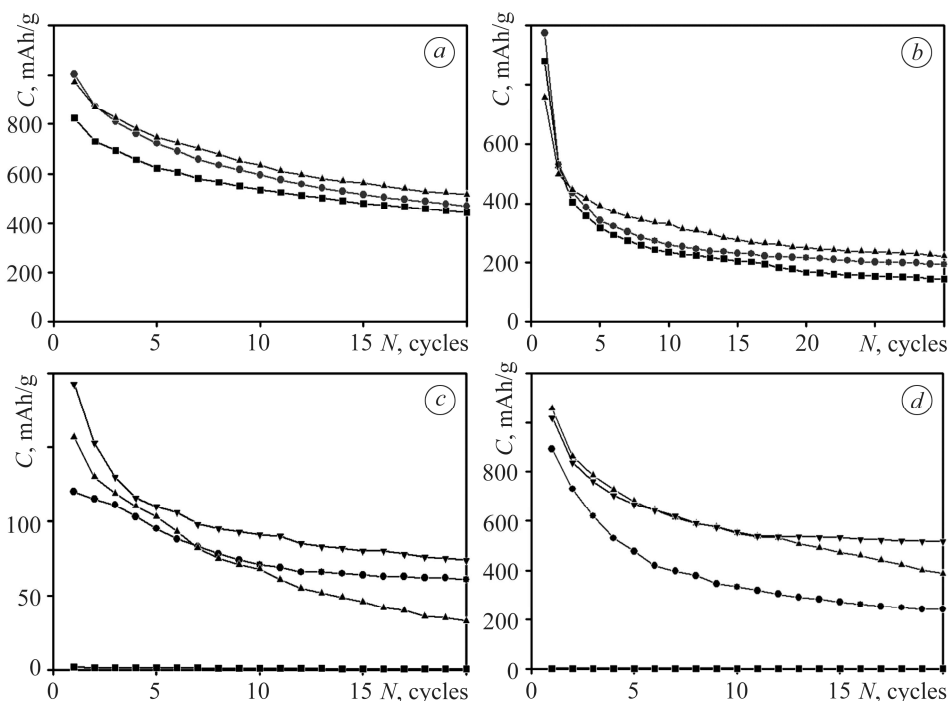


Рис. 2. Циклічна стабільність сплавів на основі мелених композитів $\text{LaMg}_{11}\text{Ni} + 200 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (a: ■ – $t = 60 \text{ h}$, ● – 90 h , ▲ – 120 h); $\text{PrMg}_{12-x}\text{Ni}_x + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (b: ■ – $\text{PrMg}_{12} + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$, ● – $\text{PrMg}_{11}\text{Ni} + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$, ▲ – $\text{PrMg}_{10}\text{Ni}_2 + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$); $\text{LaMg}_{11}\text{Ni} + 100 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (c: ■ – литий сплав, ● – $t = 20 \text{ h}$, ▲ – 40 h , ▼ – 60 h); $\text{LaMg}_{11}\text{Ni} + 200 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (d: ■ – литий сплав, ● – $t = 20 \text{ h}$, ▲ – 40 h , ▼ – 60 h).

Fig. 2. Cyclic stability of the alloys based on ball-milled composites: $\text{LaMg}_{11}\text{Ni} + 200 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (a: ■ – $t = 60 \text{ h}$, ● – 90 h , ▲ – 120 h); $\text{PrMg}_{12-x}\text{Ni}_x + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (b: ■ – $\text{PrMg}_{12} + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$, ● – $\text{PrMg}_{11}\text{Ni} + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$, ▲ – $\text{PrMg}_{10}\text{Ni}_2 + 150 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$); $\text{LaMg}_{11}\text{Ni} + 100 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (c: ■ – as-cast, ● – $t = 20 \text{ h}$, ▲ – 40 h , ▼ – 60 h); $\text{LaMg}_{11}\text{Ni} + 200 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ (d: ■ – as-cast, ● – $t = 20 \text{ h}$, ▲ – 40 h , ▼ – 60 h).

ВИСНОВКИ

Показано актуальність досліджень сполук, сплавів та композитів з великим вмістом магнію. Коротко подано інформацію про вивчення фазових рівноваг тернарних систем типу R–M–Mg, розглянуто склад та структуру тернарних сполук в області багатій на магній. Наведено ряд прикладів сплавів як ефективних поглиначів водню із газової фази і зосереджено увагу на їх використанні, як матеріалів для негативних електродів. Показано способи поліпшення електрохімічних властивостей, зокрема, підвищення електрохімічних параметрів внаслідок легування та кульового (механічного) помелу. Окремого аналізу вимагає вплив додатків Ni та Co на зарядно-розрядну ємність, оскільки з наведених результатів випливає, що суттєве зростання останньої є не тільки завдяки інтерметалічній сполуці. Утворення композитів у аморфному стані ускладнює це завдання, оскільки не можна застосувати метод рентгенівського фазового аналізу для одержання прецизійних

даних про склад одержаного матеріалу та ступінь наводнення його компонентів. Можемо припустити, що в аморфізованому (чи нанокристалічному) стані добавки Ni та Co можуть брати участь у сорбції-десорбції водню. Висловлене припущення вимагає додаткових експериментальних підтверджень.

1. *Магнійвмісні* сполуки, сплави та композити як ефективні поглиначі водню / І. Ю. Завалій, Р. В. Денис, Ю. В. Вербовицький, В. В. Березовець, В. В. Штендер // *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях* / За ред. В. В. Скорохода, Ю. М. Соломіна. – К.: КІМ, 2015. – С. 158–166.
2. *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.
(*Verbovytskyu 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. – **51**, № 4. – P. 443–456.)
3. *Вербовицький Ю. В., Завалій І. Ю.* Нові металогідридні матеріали на основі сплавів $R_{2-x}Mg_xNi_4$ для хімічних джерел струму // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – **52**, № 6. – С. 7–18.
(*Verbovytskyu Yu. V., Zavalii I. Yu.* New metal-hydride materials based on $R_{2-x}Mg_xNi_4$ alloys for chemical current sources // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 6. – P. 747–759.)
4. *A study of the degradation of the electrochemical capacity of amorphous $Mg_{50}Ni_{50}$ alloy* / W. H. Liu, Y. Q. Lei, D. L. Sun, J. Wu, and Q. D. Wang // *J. Power Sources*. – 1996. – **58**. – P. 243–247.
5. *Discharge behaviour of Mg_2Ni -type hydrogen-storage alloy electrodes in 6 M KOH solution by electrochemical impedance spectroscopy* / N. Cui, B. Luan, H. K. Liu, and S. X. Dou // *J. Power Sources*. – 1996. – **63**. – P. 209–214.
6. *Electrochemical characteristics of Mg_2Ni -type alloys prepared by mechanical alloying* / H. T. Yuan, Q. D. Li, H. N. Song, Y. J. Wang, and J. W. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2003. – **353**. – P. 322–326.
7. *Anik M.* Electrochemical hydrogen storage capacities of Mg_2Ni and $MgNi$ alloys synthesized by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* – 2010. – **491**. – P. 565–570.
8. *Electrochemical behaviour of some mechanically alloyed Mg – Ni-based amorphous hydrogen storage alloys* / Y. Q. Lei, Y. M. Wu, Q. M. Yang, J. Wu, and Q. D. Wang // *Z. Phys. Chem.* – 1994. – **183**. – P. 379–384.
9. *Hydriding and electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous Mg_2Ni -Ni composite* / C. Iwakura, H. Inoue, S. Zhang, and S. Nohara // *J. Alloys Compd.* – 1998. – **270**. – P. 142–144.
10. *Electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg_2Ni with Ni* / S. Nohara, N. Fujita, S. G. Zhang, H. Inoue, and C. Iwakura // *J. Alloys Compd.* – 1998. – **267**. – P. 76–78.
11. *Electrochemical properties of nanocrystalline Mg_2Ni -type alloys prepared by mechanical alloying* / S. Bliznakov, N. Drenchev, B. Drenchev, P. Delchev, P. Solsona, and T. Spassov // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **404–406**. – P. 682–686.
12. *High energy density strategies: from hydride-forming materials research to battery integration* / P. H. L. Notten, M. Ouwerkerk, H. van Hal, D. Beelen, W. Keur, J. Zhou, and H. Feil // *J. Power Sources*. – 2004. – **129**. – P. 45–54.
13. *Niessena R. A. H. and Notten P. H. L.* Electrochemical hydrogen storage characteristics of thin film MgX ($X = Sc, Ti, V, Cr$) compounds // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2005. – **8**. – P. A534–A538.
14. *Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries* / Y. Liu, H. Pan, M. Gao, and Q. Wang // *J. Mater. Chem.* – 2011. – **21**. – P. 4743–4755.
15. *Young K. and Nei J.* The current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications // *Materials*. – 2013. – **6**. – P. 4574–4608.
16. *Villars P.* Pauling File, Inorganic materials database and design system / Binaries edition. – Release 2002/1. Electronic database.
17. *Villars P., Pearson's* Crystal Data, Crystal structure database for inorganic compounds. – Release 2013/14. Electronic database.
18. *Опайнич І. М.* Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах Ca -{ Fe, Ni }-{ Mg, Zn } та Se - Zn - Ge : Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Львів, 1996. – 21 с.

19. Takeda O., Okabe T. H., and Umetsu Y. Phase equilibria of the system Fe–Mg–Nd at 1076 K // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **392**. – P. 206–213.
20. Солоха П. Г. Взаємодія компонентів у системах Tb–{Fe, Ni, Cu}–{Zn, Mg} та споріднених до них (фазові рівноваги, кристалічна структура сполук та їх властивості): Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Львів, 2008. – 20 с.
21. The Y–Mg–Co ternary system: alloys synthesis, phase diagram at 500°C and crystal structure of the new compounds / V. V. Shtender, V. V. Pavlyuk, O. Ya. Zelinska, W. Nitek, V. Paul-Boncour, G. S. Dmytriv, W. Łasocha, and I. Yu. Zavalii // *J. Alloys Compd.* – 2020. – **812**. – P. 152072.
22. De Negri S., Solokha P., and Saccone A. The 400°C isothermal section of the La–Co–Mg ternary system // *J. Phase Eq. Diff.* – 2014. – **35**. – P. 377–383.
23. Phase equilibria in the Nd–Mg–Co system at 300 and 500°C, crystal structure and hydrogenation behavior of selected compounds / V. V. Shtender, O. Ya. Zelinska, V. V. Pavlyuk, R. V. Denys, V. Paul-Boncour, I. Yu. Zavalii, B. Marciniak, and E. Rózycka-Sokołowska // *Intermetallics.* – 2017. – **87**. – P. 61–69.
24. Phase equilibria in the Tb–Mg–Co system at 500°C, crystal structure and hydrogenation properties of selected compounds / V. V. Shtender, R. V. Denys, I. Yu. Zavalii, O. Ya. Zelinska, V. Paul-Boncour, and V. V. Pavlyuk // *J. Solid State Chem.* – 2015. – **232**. – P. 228–235.
25. $Y_6Mg_9Co_2$ and $Y_9Mg_{30}Co_2$: Novel magnesium-rich compounds representing new structure types / V. V. Shtender, V. V. Pavlyuk, R. V. Denys, J.-C. Crivello, O. Ya. Zelinska, B. Marciniak, and I. Yu. Zavalii // *J. Alloys Compd.* – 2018. – **737**. – P. 613–622.
26. 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**, № 3. – P. 1746–1769.
27. 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. – **397**. – P. 126–134.
28. 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.
29. 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, and S. Zhang // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **386**. – P. 144–146.
30. Phase equilibria, crystal structure and hydriding/dehydriding mechanism of $Nd_4Mg_{80}Ni_8$ compound / Q. Luo, Q. Gu, J. Zhang, S. Chen, K. Chou, and Q. Li // *Scientific reports.* – 2015. – **5**. – № 15385.
31. 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, and Z. Jin // *Int. J. Mater. Res.* – 2012. – **103**. – P. 1179–1187.
32. Synthesis and crystal structure of new compounds from the Y–Mg–Ni system / V. V. Shtender, V. V. Pavlyuk, G. S. Dmytriv, W. Nitek, W. Łasocha, G. Cichowicz, M. K. Cyrański, V. Paul-Boncour, and I. Yu. Zavalii // *Z. Kristallographie.* – CM. – 2018. – **234**, № 1. – P. 19–32.
33. $NdNiMg_5$, a new magnesium-rich phase with an unusual structural type / B. Ourane, E. Gaudin, R. Zouari, S. Couillaud, and J. L. Bobet // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**. – P. 13289–13291.
34. The Y–Cu–Mg system in the 0...66.7 at.% Cu concentration range: The isothermal section at 400°C / S. De Negri, P. Solokha, A. Saccone, and V. Pavlyuk // *Intermetallics.* – 2009. – **17**. – P. 614–621.
35. De Negri S., Giovannini M., and Saccone A. Constitutional properties of the La–Cu–Mg system at 400°C // *J. Alloys Compd.* – 2007. – **427**. – P. 134–141.
36. The isothermal section of the La–Ag–Mg phase diagram at 400°C / A. Saccone, V. V. Pavlyuk, P. G. Solokha, and S. De Negri // *Intermetallics.* – 2011. – **19**. – P. 671–681.
37. The Mg-rich phase $NdNiMg_{15}$: Structural and magnetic properties / E. A. Asmar, S. Tencé, J. L. Bobet, B. Ourane, M. Nakhil, M. Zakhour, and E. Gaudin // *Inorg. Chem.* – 2018. – **57**, № 22. – P. 14152–14158.
38. Magnesium and magnesium alloy hydrides / P. Selvam, B. Viswanathan, C. Swamy, V. Srinivasan // *Int. J. Hydrogen Energy* – 1986. – **11**. – P. 169–192.
39. Yajima S. and Toma H. K. Hydrogen sorption in La_2Mg_{17} // *J. Less Common Met.* – 1977. – **55**. – P. 139–141.
40. Determination and interpretation of the hydriding and dehydriding kinetics in mechanically alloyed $LaNiMg_{17}$ composite / Q. Li, K.-C. Chou, K.-D. Xu, Q. Lin, L.-J. Jiang, and F. Zhan // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **387**. – P. 86–89.
41. Electrode properties of La_2Mg_{17} alloy ball-milled with x wt.% cobalt powder ($x = 50, 100, 150$ and 200) / L. Wang, X. Wang, L. Chen, C. Chen, X. Xiao, L. Gao, and Q. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2006. – **414**. – P. 248–252.

42. *Hydrogen storage properties of mechanically milled La₂Mg_{17-x} wt.%Ni (x = 0, 50, 100, 150 and 200) composites* / L. Xia, Z. Dongliang, Z. Yanghuan, X. Jianyi, Z. Guofang, and Z. Yin // *J. Rare Earths*. – 2013. – **31**, № 7. – P. 694–700.
43. *Hydriding/dehydriding behaviors of La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ alloy modified by mechanical ball-milling under argon* / L. Gao, C. Chen, L. Chen, X. Wang, J. Zhang, X. Xiao, and Q. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **399**. – P. 178–182.
44. *Hydrogen storage properties of La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ alloy prepared by ball milling in different milling environments* / L. Gao, C. Chen, L. Chen, Q. Wang, C. Wang, and Y. An // *J. Alloys Compd.* – 2006. – **424**. – P. 338–341.
45. *Electrochemical properties of La₂Mg₁₇/Ni electrodes prepared via TiF₃-catalysed mechanical milling* / T. Li, Z. Liu, G. Zhang, F. Ruan, R. Guo, and J. Zhang // *Adv. in Mat. Sci. and Eng.* – 2015. – № 629415. – P. 1–5.
46. *Electrochemical properties of the ball-milled La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ + x wt% Ni composites (x = 0, 50, 100 and 200)* / Y. Chen, C. Sequeira, C. Chen, and Q. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2003. – **354**. – P. 120–123.
47. *Microwave-assisted synthesis and characterization of Nd_{1.5}Mg₁₇Ni_{0.5} – Fe₃O₄ hydrogen storage composite* / Q. Li, L.-W. Ye, J. Meng, Y. Liu, and K.-C. Chou // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509**. – P. 99–104.
48. *Effects of ultra-high pressure on phase compositions, phase configurations and hydrogen storage properties of LaMg₄Ni alloys* / X. Peng, B. Liu, X. Zhao, Y. Fan, Q. Peng, and S. Han // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2013. – **38**. – P. 14661–14667.
49. *Microstructures and hydrogen storage properties of LaMg_{8.4}0Ni_{2.34-x}Al_x alloys* / B. Liu, J. Li, S. Han, L. Hu, L. Pei, and M. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2012. – **526**. – P. 6–10.
50. *Zhang X., Kevorkov D., and Pekguleryuz M. Stoichiometry study on the binary compounds in the Mg–Ce system – Part I* // *J. Alloys Compd.* – 2009. – **475**. – P. 361–367.
51. *LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior* / R. V. Denys, A. A. Poletaev, J. K. Solberg, B. P. Tarasov, V. A. Yartys // *Acta Materialia*. – 2010. – **58**. – P. 2510–2519.
52. *Nanostructured rapidly solidified LaMg₁₁Ni alloy: Microstructure, crystal structure and hydrogenation properties* / A. A. Poletaev, R. V. Denys, J. P. Maehlen, J. K. Solberg, B. P. Tarasov, and V. A. Yartys // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2012. – **37**. – P. 3548–3557.
53. *Microstructural optimization of LaMg₁₂ alloy for hydrogen storage* / A. A. Poletaev, R. V. Denys, J. K. Solberg, B. P. Tarasov, and V. A. Yartys // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509S**. – P. S633–S639.
54. *Nanostructured rapidly solidified LaMg₁₁Ni alloy. II. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen absorption/desorption behaviours* / R. V. Denys, A. A. Poletaev, J. P. Maehlen, J. K. Solberg, B. P. Tarasov, and V. A. Yartys // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2012. – **37**. – P. 5710–5722.
55. *An investigation on hydrogen storage thermodynamics and kinetics of Pr–Mg–Ni-based PrMg₁₂-type alloys synthesized by mechanical milling* / Y. Zhang, Z. Yuan, T. Yang, D. Feng, Y. Cai, and D. Zhao // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **688**. – P. 585–593.
56. *An investigation on hydrogen storage thermodynamics and kinetics of Nd–Mg–Ni-based alloys synthesized by mechanical milling* / Y. Zhang, B. Li, H. Ren, Z. Yuan, T. Yang, and Y. Qi // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2016. – **41**, № 28. – P. 12205–12213.
57. *Effect of ball-milling time on the electrochemical performance of ball-milled LaMg₁₁Ni + 200 wt.% Ni composite* / L. Wang, X. Wang, L. Chen, C. Chen, and Q. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **403**. – P. 357–362.
58. *Wang Y., Qiao S., and Wang X. Electrochemical hydrogen storage properties of the ball-milled PrMg_{12-x}Ni_x + 150 wt.% Ni (x = 1 and 2) composites* // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2008. – **33**. – P. 5066–5072.
59. *Hydrogen storage performances of LaMg₁₁Ni + x wt.% Ni (x = 100, 200) alloys prepared by mechanical milling* / Y. Zhang, H. Wang, T. Zhai, T. Yang, Z. Yuan, and D. Zhao // *J. Alloys Compd.* – 2015. – **645**. – P. S438–S445.
60. *Highly ameliorated gaseous and electrochemical hydrogen storage kinetics of nanocrystalline and amorphous CeMg₁₂-type alloys by mechanical milling* / Y. Zhang, X. Li, Z. Hou, Z. Yuan, Y. Qi, and D. Zhao // *Solid State Sci.* – 2019. – **90**. – P. 41–48.

Одержано 22.07.2020