

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.06.059>

УДК 546.3-19'11

Ю.В. Вербовицький, <https://orcid.org/0000-0002-7662-7526>

І.Ю. Завалій, <https://orcid.org/0000-0002-9825-6922>

П.Я. Лютий, <https://orcid.org/0000-0001-7266-1113>

В.В. Березовець

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

E-mail: xintermetallics@gmail.com

Синтез, структура та воденьсорбційні властивості сплавів $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Fe}_x$ та $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0,5, 1, 2$)

Представлено членом-кореспондентом НАН України І.Ю. Завалієм

Нові сплави $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}(\text{Fe}, \text{Cu})_x$ ($x = 0,5, 1, 2$) синтезували методом порошкового спікання, для яких досліджено кристалічну структуру та воденьсорбційні властивості. Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено їхню кристалічну структуру (структурний тип MgCu_4Sn). Для трьох сплавів синтезовані гідриди із орторомбічною структурою. Для всіх сплавів виготовлено електродні матеріали та отримано основні їх електрохімічні характеристики: максимальну розрядну ємність та циклічну стабільність. Отримані результати порівнювали зі спорідненими сполуками складу $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Co}_x$.

Ключові слова: рідкісноземельні та магнієві сплави, кристалічна структура, гідриди, електрохімічні властивості.

Інтерметалічні сполуки складу RMgM_4 (R – рідкісноземельний метал, M – перехідний d -метал) та сплави на їх основі інтенсивно досліджуються протягом останніх десяти років [1]. Вони цікаві не тільки структурними особливостями та фізичними властивостями, але й воденьсорбційними властивостями [2]. Більшість таких сплавів оборотно поглинають водень з газової фази та електрохімічно. Кількість поглинутого водню може сягати 6 Н/ф.у. Максимальна розрядна ємність, зафіксована у цих фазах, складає майже 400 мА·год/г. Раніше сплави RMgM_4 досліджувалися вибірково [3–7]. Нами проведене системне дослідження таких сплавів, зокрема, похідних заміщення $(R', R'')\text{Mg}(M', M'')_4$ та сплавів нестехіометричного складу $R_{1\pm\delta}\text{Mg}_{1\pm\delta}M_4$ ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) [8–15]. Для ряду твердих розчинів на основі RMgM_4 встановлено області їх існування, синтезова-

Цитування: Вербовицький Ю.В., Завалій І.Ю., Лютий П.Я., Березовець В.В. Синтез, структура та воденьсорбційні властивості сплавів $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Fe}_x$ та $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0,5, 1, 2$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 6. С. 59–67. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.06.059>

но ряд гідридів із кубічною або/ї орторомбічною структурами, побудовано криві гідрування з газової фази для вибраних сплавів. Підвищені параметри розрядної ємності сплавів $\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Mg}(\text{Ni},\text{Co})_4$ [15] спонукали нас продовжити дослідження споріднених матеріалів із заміщеннями $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}(\text{Cu})$. Для всіх сплавів вивчено електрохімічні властивості: встановлено максимальну розрядну ємність та досліджено циклічну стабільність за густиною струму $I = 50 \text{ мА/г}$.

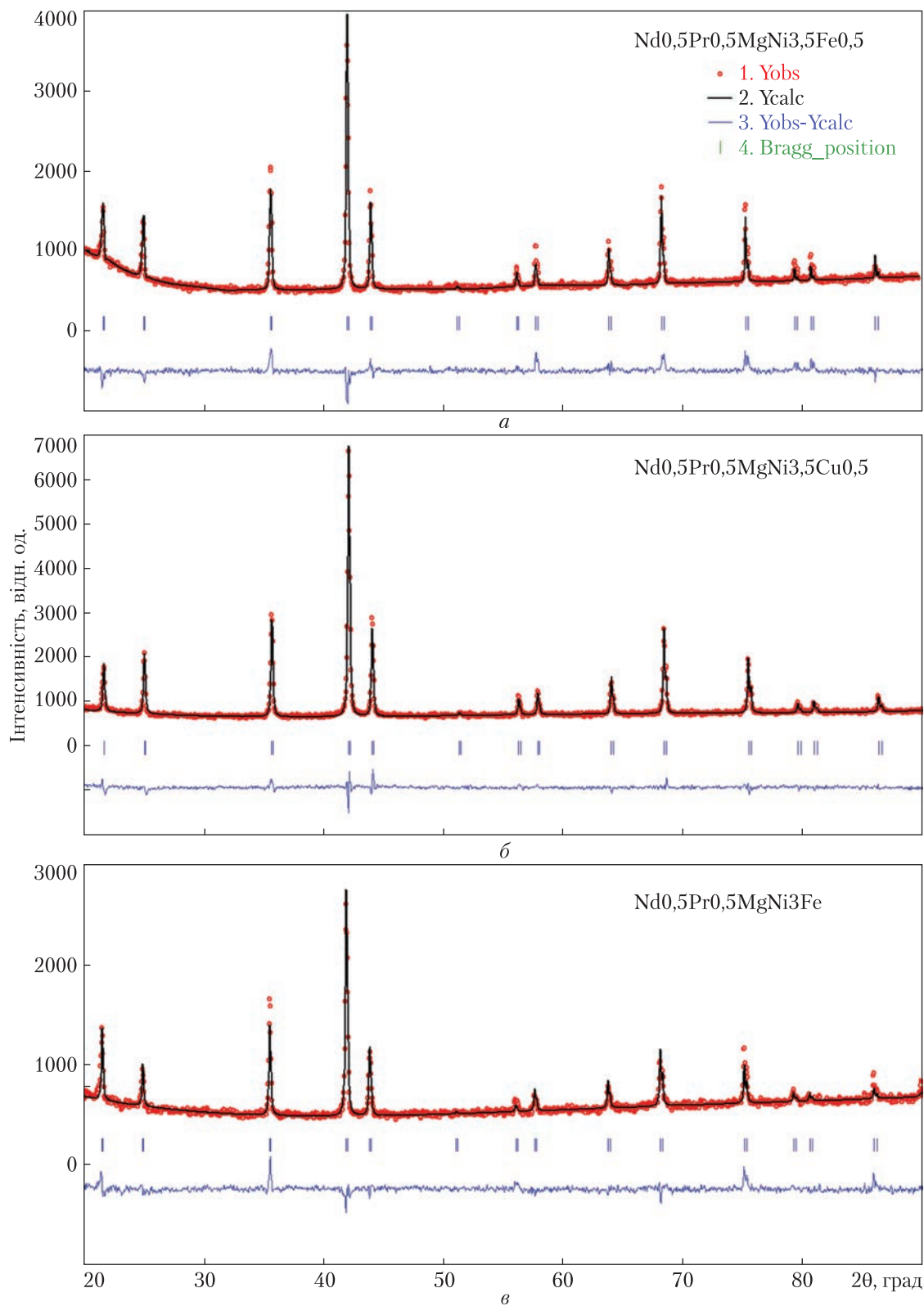
Для синтезу сплавів RMgM_4 використано компактні метали Pr, Nd, Ni, Fe та Cu чистотою не менше 99,9 % та порошок магнію дисперсністю 325 меш. Спочатку виготовляли сплави-лігатури RM_4 електродуговою плавкою, далі їх подрібнювали до розміру не більше 0,04 мм і змішували з порошком магнію у відповідній пропорції. Магній вводили у надлишку 3 ваг.% через його випаровування під час синтезу. Отримані суміші пресували в таблетки діаметром 10 мм під тиском 10 т/см^2 та запаювали у сталеві контейнери під аргонем. Синтез проводили при температурі $800 \text{ }^\circ\text{C}$ з повільним нагріванням та охолодженням протягом кількох днів до $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Гомогенізаційний відпал здійснювали при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 здійснювали за кімнатної температури в автоклаві Сівертста після попередньої активації зразків нагріванням у вакуумі при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ та охолодженням до кімнатної температури в атмосфері чистого водню (99,999 %). Кількість поглинутого водню вимірювали об'ємним методом.

Вихідні сплави подрібнювали та змішували із 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 при навантаженні 10 т/см^2 . До виготовлених електродів попередньо прикріплювали нікелеву стрічку — провідник струму. Властивості металогідридних електродів отримані у триелектродній системі. Платиновий допоміжний електрод разом із металогідридним електродом поміщали в U-подібну чарунку із 6М розчином КОН. Хлоросрібний 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 при кімнатній температурі. Потенціали при цих процесах фіксували між $-0,6 \text{ В}$ та $-1,2 \text{ В}$ відносно Ag/AgCl електрода.

Синтезовано ряд однофазних інтерметалічних фаз $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}(\text{Fe},\text{Cu})_x$ ($x = 0,5, 1, 2$) зі структурою типу SnMgCu_4 (просторова група F-43m). У цій структурі атоми Nd і Pr займають позицію атомів Mg (4a), атоми Ni або його статистична суміш з Fe або Cu розподіляють позицію атомів Cu (16e), а атоми Mg розташовані в положеннях атомів Sn (4c). Об'єм елементарної ґратки для $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}(\text{Fe},\text{Cu})_x$ збільшується майже лінійно зі зростанням вмісту атомів Fe або Cu (табл. 1) ($r_{\text{Ni}} = 1,24 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$). Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда — порівнянням розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми однофазних зразків вибраних складів наведені на рис. 1.

Газове гідрування вивчали для трьох сплавів: $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{3,5}\text{Fe}_{0,5}$, $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_3\text{Fe}$ та $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}$. Сплави легко поглинають водень за умов експерименту (кім-



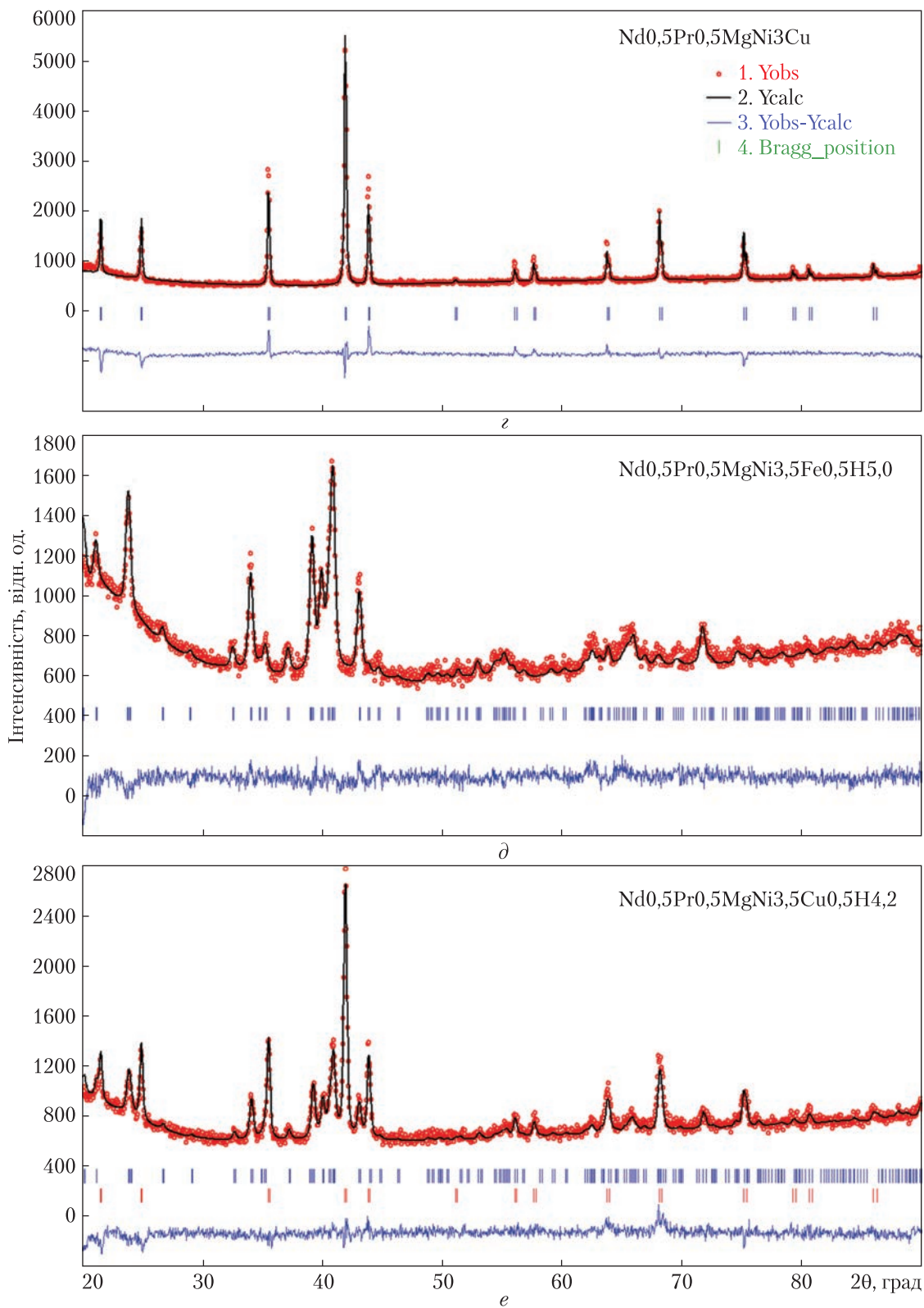


Рис. 1. Дифрактограми сплавів: *a* – $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}$; *б* – $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{3.5}\text{Cu}_{0.5}$; *в* – $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_3\text{Fe}$; *г* – $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_3\text{Cu}$; *д* – $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{H}_{5.0}$; *е* – $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{3.5}\text{Cu}_{0.5}\text{H}_{4.2}$

натна температура та максимальний тиск 10 бар H_2), утворюючи орторомбічні гідриди із 4–5 H/f.u. Гідрид на основі сплаву $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Cu_{0,5}$ виявився нестійким, він розкладається з утворенням вихідної кубічної фази (див. рис. 1.). Утворення гідридів супроводжувалося анізотропним розширенням вихідної ґратки в межах 14–15 %. Таке збільшення об'єму добре корелює із кількістю поглинутого водню. Уточнені кристалографічні параметри орторомбічних гідридів представлені в табл. 1.

Із усіх шести сплавів виготовлено електроди та досліджено їхні електрохімічні параметри за струмів заряду і розряду $I_{ch/dis} = 50$ мА/г (табл. 2). На рис. 2 показано залежність між електрохімічною розрядною ємністю та числом циклів. Електроди досягають максимальної ємності після кількох циклів заряду-розряду. Заміщені сплави характеризуються

Таблиця 1. Параметри ґратки вихідних фаз та їх гідридів

Сплав або гідрид	Параметри ґратки, Å	Об'єм ґратки, V, Å ³	$\Delta V/V$, %
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Fe_{0,5}$	$a = 7,1367(3)$	363,49(3)	—
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Fe_{0,5}H_{5,0}$	$a = 5,0862(13)$ $b = 5,4972(15)$ $c = 7,4218(20)$	207,51(10)	14,2
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_3Fe$	$a = 7,1462(4)$	364,94(4)	—
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_3FeH_{\sim 5}$	$a = 5,1031(21)$ $b = 5,5090(25)$ $c = 7,4519(33)$	209,49(16)	14,8
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_2Fe_2^{(*)}$	$a = 7,1592(13)$	366,95(12)	—
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Cu_{0,5}$	$a = 7,1169(2)$	360,468(18)	—
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Cu_{0,5}H_{4,2}^{(**)}$	$a = 5,0939(14)$ $b = 5,4800(15)$ $c = 7,4030(21)$	206,65(10)	14,7
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_3Cu$	$a = 7,1419(3)$	364,29(3)	—
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_2Cu_2$	$a = 7,1917(3)$	371,96(3)	—

(*) Сплав містить домішки невідомої фази. (**) Нестабільний гідрид, розкладається.

Таблиця 2. Властивості електродів на основі сплавів $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_xM_{4-x}$

Електрод	C_{max} , мАгод/г	N_{act}	C_{30} , мАгод/г	S_{30} , %
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Fe_{0,5}$	224	5	203	90
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_3Fe$	167	5	146	88
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_2Fe_2$	77	3	68	88
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Cu_{0,5}$	219	2	180	82
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_3Cu$	139	3	119	86
$Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_2Cu_2$	150	3	126	84

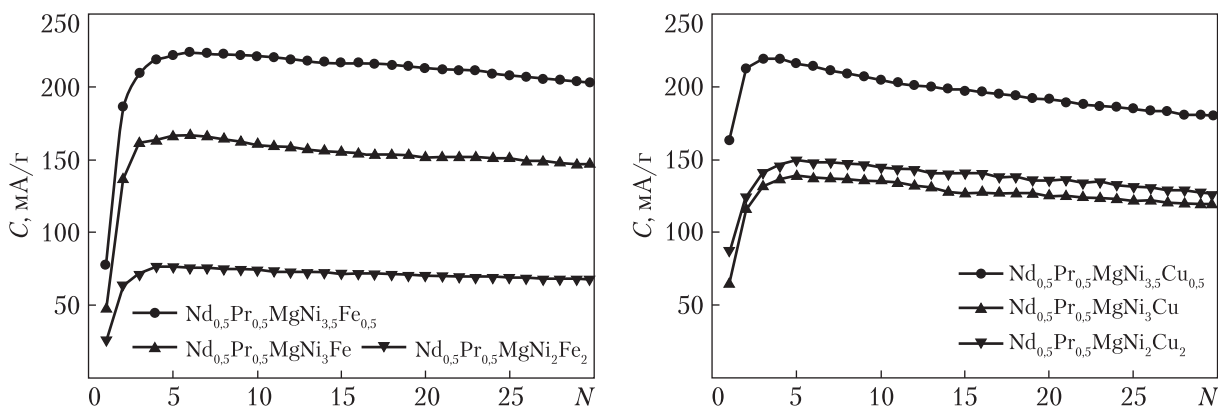


Рис. 2. Циклічна стабільність електродів за густини струму розряду 50 мА/г

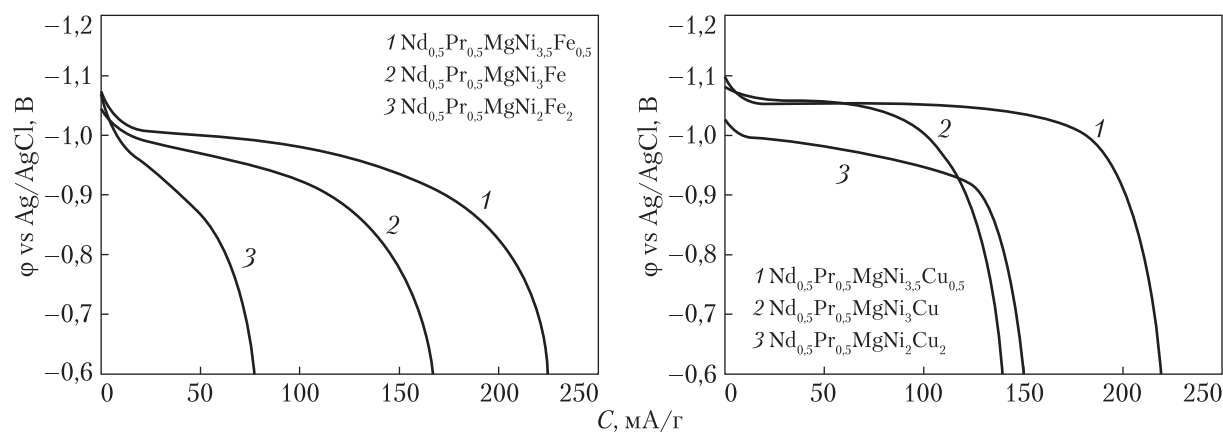


Рис. 3. Зміна потенціалу електродів при розряді у циклі з максимальною ємністю

невисокими початковими розрядними ємностями (77–224 мАгод/г) порівняно із $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_4$ (242 мАгод/г). Циклічна стабільність електродів S_{30} практично не залежить від природи замісника та частки його заміщення і знаходиться в межах 82–90 %.

Розрядні криві для сплавів $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MgNi}_{4-x}(\text{Fe,Cu})_x$ ($x = 0,5, 1, 2$) у циклі із максимальною ємністю наведено на рис. 3. Для всіх електродів видно, що розряд починається зі спадом потенціалу у невеликому часовому проміжку. Далі потенціал зростає повільно формуючи широке плато, що відповідає основному процесу – окисненню десорбованого водню з гідриду. Плато у сплавах із ферумом пологіше у порівнянні зі сплавами із купрумом та характеризується позитивнішими значеннями. У всіх сплавах зі зростанням вмісту феруму або купруму час розряду електродів зменшується, а потенціал стрімко збільшується в бік позитивних значень. При потенціалі $-0,6$ В електрод вважається повністю розрядженим.

Порівняння досліджених електродів із такими, що містять кобальт, представлено на рис. 4. Як видно із діаграм, зі зростанням перехідного металу у вихідних сплавах максимальна ємність збільшується тільки у сплавах із кобальтом. Найкращими показниками характеризуються сплави з невеликим вмістом перехідного металу. Найгірші показники проявляються у всіх сплавах, де половина нікелю заміщена на інший перехідний метал. Циклічна стабільність електродів дещо вища для кобальту, але у більшості випадків вона

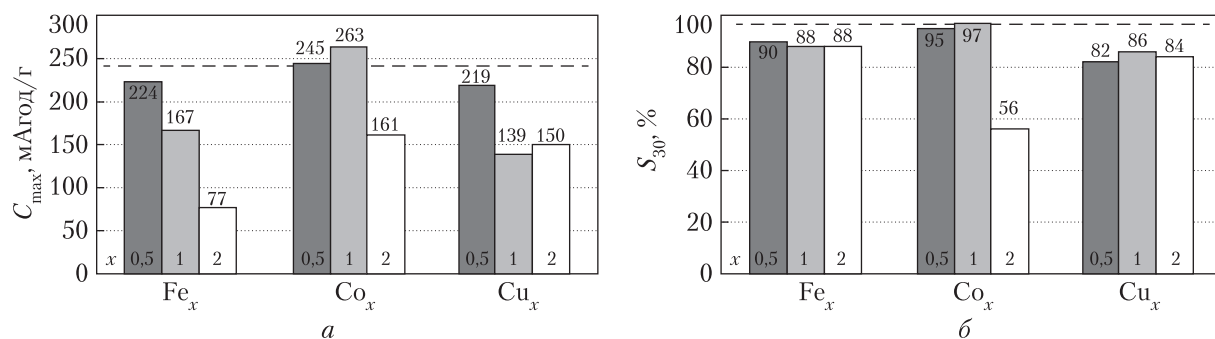


Рис. 4. Порівняння максимальної розрядної ємності (а) та циклічної стабільності (б) для електродів (1) $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{4-x}Fe_x$ (2) $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{4-x}Co_x$ та (3) $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{4-x}Cu_x$ ($x = 0,5, 1, 2$). Штрихова пряма відповідає значенням для нелегованого електроду $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_4$ ($C_{max} = 242$ мАгод/г, $S_{30} = 97$ %)

вища за 80%. Заміщенням у $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_4$ менших атомів нікелю ($r_{Ni} = 1,24$ Å) на більші атоми феруму ($r_{Fe} = 1,26$ Å) та купруму ($r_{Cu} = 1,28$ Å) очікувалося отримати дещо вищі значення розрядної ємності. Однак їх значення виявилися меншими від $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_4$, на відміну від електродів на основі сплавів, де є часткове заміщення атомів нікелю на кобальт ($r_{Co} = 1,25$ Å). Можливо, це пояснюється природою заміщуваних атомів (а не розмірним фактором), а саме, їх слабшою схильністю до взаємодії із атомами водню і, відповідно, меншою здатністю оборотно поглинати водень Fe,Cu-вмісними сплавами.

Висновки. Таким чином, у праці показано вплив заміщення Fe та Cu на структурні та електрохімічні властивості сплавів $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{4-x}(Fe,Cu)_x$ ($x = 0,5, 1, 2$). Гідрування трьох вибраних сплавів із газової фази зумовило утворення орторомбічних гідридів: $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Fe_{0,5}H_{5,0}$, $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_3FeH_{5,0}$ та $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Cu_{0,5}H_{4,2}$. Електрохімічними дослідженнями встановлено, що заміщення атомів нікелю на ферум або купрум призводить до зменшення максимальної розрядної ємності від 224 до 77 та від 219 до 150 мАгод/г відповідно. Однак усі електроди характеризуються прийнятною циклічною стабільністю в межах 82–90 % для тридцяти циклів. Порівняльний аналіз з попередньо отриманими результатами показує, що найкращим є заміщення нікелю на кобальт, яке приводить до підвищення розрядної ємності від 243 ($Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_4$) до 263 мАгод/г для складу $Nd_{0,5}Pr_{0,5}MgNi_{3,5}Co_{0,5}$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Release 2020/21. ASM International. Materials Park. OH, 2021.
- Verbovytskyy Yu.V., Zavaliy I.Yu. New metal-hydride electrode materials based on $R_{2-x}Mg_xNi_4$ alloys for chemical current sources. *Materials Science*. 2017. **52**. P. 747–759. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0018-6>
- Wang Z.M., Zhou H.Y., Cheng G., Gu Z.F., Yu A.B. Preparation and electrode properties of new ternary alloys: $REMgNi_4$ (RE = La, Ce, Pr, Nd). *J. Alloys Compd.* 2004. **384**, Iss. 1-2. P. 279–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.087>
- Sakaki K., Terashita N., Tsunokake S., Nakamura Y., Akiba E. Effect of rare earth elements and alloy composition on hydrogenation properties and crystal structures of hydrides in $Mg_{2-x}RE_xNi_4$. *J. Phys. Chem. C*. 2012. **116**, Iss. 36. P. 19156–19163. <https://doi.org/10.1021/jp3052856>

5. Denys R.V., Riabov A.B., Černý R., Koval'chuk I.V., Zavalii I.Yu. New CeMgCo₄ and Ce₂MgCo₉ compounds: Hydrogenation properties and crystal structure of hydrides. *J. Solid St. Chem.* 2012. **187**. P. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.040>
6. Sakaki K., Terashita N., Kim H., Proffen T., Majzoub E.H., Tsunokake S., Nakamura Y., Akiba E. Crystal structure and local structure of Mg_{2-x}Pr_xNi₄ (x = 0,6 and 1.0) deuteride using in situ neutron total scattering. *Inorg. Chem.* 2013. **52**, № 12. P. 7010-7019. <https://doi.org/10.1021/ic400528u>
7. Shtender V.V., Denys R.V., Paul-Boncour V., Riabov A.B., Zavalii I.Yu. Hydrogenation properties and crystal structure of YMgT₄ (T = Co, Ni, Cu) compounds. *J. Alloys Compd.* 2014. **603**. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.030>
8. Shtender V.V., Denys R.V., Paul-Boncour V., Verbovitsky Yu.V., Zavalii I.Yu. Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of NdMgNi₄ alloy. *J. Alloys Compd.* 2015. **639**. P. 526–532. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.187>
9. Verbovitsky 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. **55**. P. 559–566. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9839-y>
10. Verbovitsky 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. **741**. P. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.067>
11. Oprysk V.O., Verbovitsky Yu.V., Shtender V.V., Lyuty P.Ya., Zavalii I.Yu. The Pr_{1-x}La_xMgNi_{4-y}Co_y alloys: Synthesis, structure and hydrogenation properties. *Solid State Sciences.* 2018. **84**. P. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.009>
12. Shtender V.V., Paul-Boncour V., Denys R.V., Crivello J.-C., Zavalii I.Yu. TbMgNi_{4-x}Co_x-(H,D)₂ system. I: Synthesis, hydrogenation properties, and crystal and electronic structures. *J. Phys. Chem. C.* 2020. **124**. P. 196–204. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10252>
13. Verbovitsky Yu.V., Zavalii I.Yu., Berzovets V.V., Lyuty P.Ya. Solid gas and electrochemical hydrogenation properties of the R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y (R, R' = Y, La, Ce) alloys. *Phys. Chem. Solid State.* 2020. **21**. P. 503–509. <https://doi.org/10.15330/pccs.21.3.503-509>
14. Verbovitsky 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 Journal of Chemistry.* 2020. **8**. P. 126–139. <https://doi.org/10.17721/fujcV8I2P126-139>
15. Verbovitsky Yu., Oprysk V., Paul-Boncour V., Zavalii Yu., Berzovets 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. **876**. P. 160155 (1–9). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160155>

Надійшло до редакції 20.07.2021

REFERENCES

1. Villars, P. & Cenzual, K. (2021). Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Release 2020/21. ASM International. Materials Park. OH.
2. Verbovitsky, Yu. V. & Zavalii, I. Yu. (2017). New metal-hydride electrode materials based on R_{2-x}Mg_xNi₄ alloys for chemical current sources. *Materials science*, 52, pp. 747-759. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0018-6>
3. Wang, Z. M., Zhou, H. Y., Cheng, G., Gu, Z. F. & Yu, A. B. (2004). Preparation and electrode properties of new ternary alloys: REMgNi₄ (RE = La, Ce, Pr, Nd). *J. Alloys Compd.*, 384, Iss. 1-2, pp. 279-282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.087>
4. Sakaki, K., Terashita, N., Tsunokake, S., Nakamura, Y. & Akiba, E. (2012). Effect of rare earth elements and alloy composition on hydrogenation properties and crystal structures of hydrides in Mg_{2-x}RE_xNi₄. *J. Phys. Chem. C.* 116, pp. 19156-19163. <https://doi.org/10.1021/jp3052856>
5. Denys, R. V., Riabov, A. B., Černý, R., Koval'chuk, I. V. & Zavalii, I. Yu. (2012). New CeMgCo₄ and Ce₂MgCo₉ compounds: Hydrogenation properties and crystal structure of hydrides. *J. Solid St. Chem.*, 187, pp. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.040>

- Sakaki, K., Terashita, N., Kim, H., Proffen, T., Majzoub, E. H., Tsunokake, S., Nakamura, Y. & Akiba, E. (2013). Crystal structure and local structure of $Mg_{2-x}Pr_xNi_4$ ($x = 0,6$ and 1.0) deuteride using in situ neutron total scattering. *Inorg. Chem.*, 52, № 12, pp. 7010-7019. <https://doi.org/10.1021/ic400528u>
- Shtender, V. V., Denys, R. V., Paul-Boncour, V., Riabov, A. B. & Zavaliy, I. Yu. (2014). Hydrogenation properties and crystal structure of $YMgT_4$ ($T = Co, Ni, Cu$) compounds. *J. Alloys Compd.*, 603, pp. 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.030>
- Shtender, V. V., Denys, R. V., Paul-Boncour, V., Verbovitsky, Yu. V. & Zavaliy, I. Yu. (2015). Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of $NdMgNi_4$ alloy. *J. Alloys Compd.*, 639, pp. 526-532. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.187>
- Verbovitsky, Yu. V., Shtender, V. V., Lyutyy, P. Ya. & Zavaliy, I. Yu. (2017). Electrode materials based on $LaMgNi_{4-x}Co_x$ ($0 < x < 1$) alloys. *Powder Met. Met. Ceramics*, 55, pp. 559-566. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9839-y>
- Verbovitsky, Yu. V., Shtender, V. V., Hackemer, A., Drulis, H., Zavaliy, I. Yu. & Lyutyy, P. Ya. (2018). Solid-gas and electrochemical hydrogenation properties of the $La_{1-x}Nd_xMgNi_{4-y}Co_y$ alloys. *J. Alloys Compd.*, 741, pp. 307-314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.067>
- Oprysk, V. O., Verbovitsky, Yu. V., Shtender, V. V., Lyutyy, P. Ya. & Zavaliy, I. Yu. (2018). The $Pr_{1-x}La_xMgNi_{4-y}Co_y$ alloys: Synthesis, structure and hydrogenation properties. *Solid State Sciences*, 84, pp. 112-119. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.009>
- Shtender, V. V., Paul-Boncour, V., Denys, R. V., Crivello, J.-C. & Zavaliy, I. Yu. (2020). $TbMgNi_{4-x}Co_x-(H,D)_2$ system. I: Synthesis, hydrogenation properties, and crystal and electronic structures. *J. Phys. Chem. C*, 124, pp. 196-204. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10252>
- Verbovitsky, Yu. V., Zavaliy, I. Yu., Berezovets, V. V. & Lyutyy, P. Ya. (2020). Solid gas and electrochemical hydrogenation properties of the $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ ($R, R' = Y, La, Ce$) alloys. *Phys. Chem. Solid State*, 21, pp. 503-509. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.503-509>
- Verbovitsky, Yu., Kosarchyn, Yu. & Zavaliy, I. (2020). 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 Journal of Chemistry*, 8, pp. 126-139. <https://doi.org/10.17721/fujcV8I2P126-139>
- Verbovitsky, Yu., Oprysk, V., Paul-Boncour, V., Zavaliy, I. Yu., Berezovets, V., Lyutyy, P. & Kosarchyn, Yu. (2021). 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.*, 876, pp. 160155 (1-9). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160155>

Received 20.07.2021

Yu.V. Verbovitsky, <https://orcid.org/0000-0002-7662-7526>

I.Yu. Zavaliy, <https://orcid.org/0000-0002-9825-6922>

P.Ya. Lyutyy, <https://orcid.org/0000-0001-7266-1113>

V.V. Berezovets

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv

E-mail: xintermetallics@gmail.com

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND HYDROGEN SORPTION PROPERTIES OF THE $Nd_{0.5}Pr_{0.5}MgNi_{4-x}Fe_x$ AND $Nd_{0.5}Pr_{0.5}MgNi_{4-x}Cu_x$ ($x = 0.5, 1, 2$) ALLOYS

New $Nd_{0.5}Pr_{0.5}MgNi_{4-x}(Fe,Cu)_x$ ($x = 0.5, 1, 2$) alloys are synthesized by the sintering method and characterized by the X-ray powder diffraction method. The crystal structure and hydrogen sorption properties are studied for some of them. Three hydrides with orthorhombic structure are prepared. Electrode materials for all alloys were made, and their main electrochemical characteristics (maximum discharge capacity and cyclic stability) were established. Additionally, obtained results are compared with related compounds of the composition $Nd_{0.5}Pr_{0.5}MgNi_{4-x}Co_x$ and discussed.

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