

Ю.В. Вербовицький, І.Ю. Завалій, В.В. Березовець, П.Я. Лютий

## Газове та електрохімічне гідрування сплавів $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ ( $R, R' = Y, La, Ce$ )

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, Україна, [yuryvv@bigmir.net](mailto:yuryvv@bigmir.net)

Нові сплави  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  ( $R, R' = Y, La, Ce; x = 0.5; y = 0, 1, 2$ ) синтезували методом порошкового спікання, для яких досліджено кристалічну структуру та воденьсорбційні властивості. Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено кристалічну структуру фаз  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  (структурний тип  $MgCu_4Sn$ ). Синтезовані сплави поглинають водень при кімнатній температурі та тиску водню 0,1 - 10 бар. Для деяких досліджуваних сполук виявлено утворення гідридів з кубічною та орторомбічною структурами. Найбільший вміст водню виявлено для сполук, в яких половина нікелю замінена на кобальт:  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2H_{5.18}$  та  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2H_{6.48}$ . Електрохімічні дослідження показали, що електродні матеріали з ітрієм мають кращу електрохімічну ємність порівняно зі сплавами, які леговані церієм. Найвищу розрядну ємність 292 мАгод/г спостерігали для  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3Co$ , однак найкращу циклічну стабільність після 50-го циклу (92 %) виявили для  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2$ . Отримані електрохімічні параметри порівнювали з такими для споріднених сполук. Високошвидкісна розрядна здатність сплавів, що містили лише нікель, була вдвічі більшою при  $I = 1$  А/г від такої для легованих кобальтом матеріалів.

**Ключові слова:** рідкісноземельні сполуки, сполуки магнію, кристалічна структура, гідрування сплавів, металогідридні електроди.

Подано до редакції 10.08.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

### Вступ

Воденьсорбуючі сплави на основі рідкісноземельних металів, магнію та нікелю викликають великий інтерес як найбільш перспективні матеріали для негативних електродів у нікель-металогідридних батареях. Електрохімічна розрядна ємність електродних матеріалів на основі сплавів La-Mg-Ni-Co може досягати 400 мАгод/г [1, 2], що на 30 % перевищує ємність комерційних електродів на основі  $LaNi_5$ . Однак низька циклічна стабільність (деградація під час циклічного процесу заряду-розряду) є основною проблемою, яка перешкоджає їх практичному застосуванню. Для підвищення циклічної стійкості таких сплавів застосовують різні методи: легування, механічний помел та різні способи приготування [3-5] тощо. В основному отримані матеріали представляють собою суміші фаз Лавеса  $AB_2$ , Гаука  $AB_5$  або/та їх надструктур складу  $(AB_2)_n(AB_5)_m$ . Серед яких фази

$RMgNi_4$  характеризуються прийнятними воденьсорбційними та електрохімічними властивостями, і їх можна легко приготувати спіканням чи індукційним плавленням [6-18]. Нещодавно нами систематично досліджено ряд сплавів типу  $YMgNi_{4-x}Co_x$  [19],  $LaMgNi_{4-x}Co_x$  [20],  $NdMgNi_{4-x}Co_x$  [21],  $La_{1-x}Nd_xMgNi_{4-y}Co_y$  [22] та  $Pt_{1-x}La_xMgNi_{4-y}Co_y$  [23]. Газове гідрування таких сплавів показало, що максимальна воднева ємність лінійно збільшується від ~4 Н/ф.о. до ~6 Н/ф.о. при зростанні вмісту Co. Попри це також було показано, що заміщення  $R \rightarrow R'$  та  $Ni \rightarrow Co$  мають різний вплив на величину електрохімічної розрядної ємності та циклічну стійкість. У цій роботі було виготовлено ряд воденьсорбційних сплавів  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  ( $R, R' = Y, La, Ce; x = 0.5, y = 0, 1$  та 2) та досліджено ефект подвійного заміщення (рідкісноземельних та перехідних металів) на газове та електрохімічне гідрування.

## I. Методика дослідження

Для синтезу сплавів  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  ( $R, R' = Y, La, Ce; x = 0.5, y = 0-3$ ) використано компактні метали La, Ce, Y, Ni, та Co чистотою не менше 99.9 ваг.% та порошок магнію дисперсністю 325 меш. Спочатку виготовляли сплави-лігатури  $La_{0.5}R_{0.5}Ni_{4-y}Co_y$  ( $y = 0-3$ ) електродуговою плавкою, далі їх подрібнювали до розміру не більше 0,04 мм і змішували з порошком магнію у відповідній пропорції. Магній вводили у надлишку 3 ваг.% через його випаровування під час синтезу. Отримані суміші пресували в таблетки діаметром 10 мм під тиском 10 тон/см<sup>2</sup> та запаювали у сталеві контейнери під аргоном. Синтез проводили при температурі 800 °С з повільним нагрівом та охолодженням протягом кількох днів до 500 °С. Гомогенізаційний відпал здійснювали при 500 °С протягом 10 днів. Рентгенофазовий аналіз проводили за даними, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu-K $\alpha$ -випромінювання). Експериментальні дифрактограми уточнювали методом Рітвельда за допомогою програми FullProf [24]. Хімічний аналіз сплавів підтверджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа EVO 40XVP із системою мікроаналізу Inca Energy 350.

Газове гідрування здійснювали за кімнатної температури в автоклаві Сівертста після попередньої активації зразків нагрівом у вакуумі при 200 °С та охолодженні 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 12 мм і товщиною 1 мм шляхом пресування між двома пластинками губчастого нікелю при навантаженні 10 тон/см<sup>2</sup>. До виготовлених електродів попередньо прикріплювалася нікелева стрічка - провідник струму. Властивості

металогідридних електродів отримані у три-електродній системі. Платиновий допоміжний електрод разом із метало-гідридним електродом поміщали в U-подібну чарунку із 6М розчином КОН. Хлорсрібний Ag/AgCl електрод порівняння під'єднували до цієї чарунки через агар-агаровий місток. Циклічну стабільність електродів досліджували у гальваностатичному режимі за густиною струму заряду та розряду 50 мА/г при кімнатній температурі. Потенціали при цих процесах фіксували між -0.6 В та -1.2 В відносно Ag/AgCl електроду. Високошвидкісну розрядну здатність визначали при розряді електродів до потенціалу -0.6 В за густиною струмів не вище 1 А/г.

## II. Результати та їх обговорення

### Синтез зразків та кристалічна структура вихідних сплавів

Синтезовано ряд однофазних інтерметалічних фаз  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  (IMC) зі структурою типу  $SnMgCu_4$  (просторова група  $F-43m$ ). У цій структурі атоми La і Ce або La і Y займають позицію атомів Mg (4a), атоми Ni або його статистична суміш з Co розподіляють позицію атомів Cu (16c), а атоми Mg розташовані в положеннях атомів Sn (4c). Об'єм елементарної ґратки для  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$  та  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$  збільшується майже лінійно зі зростанням вмісту атомів Co (Таблиця 1). Сплави із  $y = 3$  та 4 не вивчали у цій статті, однак не виключаємо, що останні можуть утворювати однофазні зразки та належати до відповідних твердих розчинів заміщення. Параметри ґратки для  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4$  ( $a = 7,0875 \text{ \AA}$ ) і  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$  ( $a = 7,1023 \text{ \AA}$ ), як і очікувалося, близькі до половини суми ( $a = 7,090 \text{ \AA}$  і  $a = 7,095 \text{ \AA}$ ) відповідних параметрів для  $LaMgNi_4$ ,  $YMgNi_4$  або  $CeMgNi_4$  [25]. Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним. Експериментальні, розраховані

Таблиця 1

Параметри ґратки вихідних фаз та їх гідридів

No	Склад	$a, b, c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\Delta V/V$ (%)	$\Delta V/n_H$ (Å <sup>3</sup> /n)
1.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4$	7.0875(3)	356.03(2)	-	-
2.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3Co$	7.1010(3)	358.06(3)	-	-
3.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2$	7.1090(8)	359.28(7)	-	-
4.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$	7.1023(3)	358.27(2)	-	-
5.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_3Co$	7.1112(3)	359.61(2)	-	-
6.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2$	7.1172(7)	360.51(6)	-	-
7.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4H_{4.31}$	5.0783(5) 5.4611(7) 7.3789(8)	204.64(4)	15.0	3.09
8.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3CoH_{4.85}$	7.4553(12)	414.37(18)	15.7	2.90
9.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2H_{5.18}$	7.480(3)	418.6(2)	16.5	2.86
10.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4H_x$	5.124(4) 5.496(4) 7.492(5)	211.0(3)	17.8	-
11.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_3CoH_{6.40}$	7.547(3)	429.8(3)	19.5	2.74
12.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2H_{6.48}$	7.563(2)	432.5(2)	20.0	2.78

та різниці дифрактограми однофазних зразків вибраних складів показані на рис. 1.

### Газове гідрування сплавів

Сплави  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ , за винятком  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$ , легко поглинають водень при умовах експерименту (кімнатна температура та максимальний тиск 10 бар  $H_2$ ).  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$  дуже повільно поглинає водень і не утворює насичений гідрид навіть через 1000 год гідрування. Криві першого гідрування представлені на рис. 2. Всі досліджені сплави мають інкубаційний період, але

найкоротший він для сплавів  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$ . Зі збільшенням вмісту Co для всіх сплавів спостерігається поліпшення кінетики гідрування. Після активації сплави починають поглинати водень і швидко досягають насичення. Сполуки, що містять Co, поглинають більше водню, ніж сполуки, що не містять його. Останній факт може бути зумовлений збільшенням параметрів ґратки, що є передумовою для заповнення атомами водню пустот, які складаються з різних типів атомів.

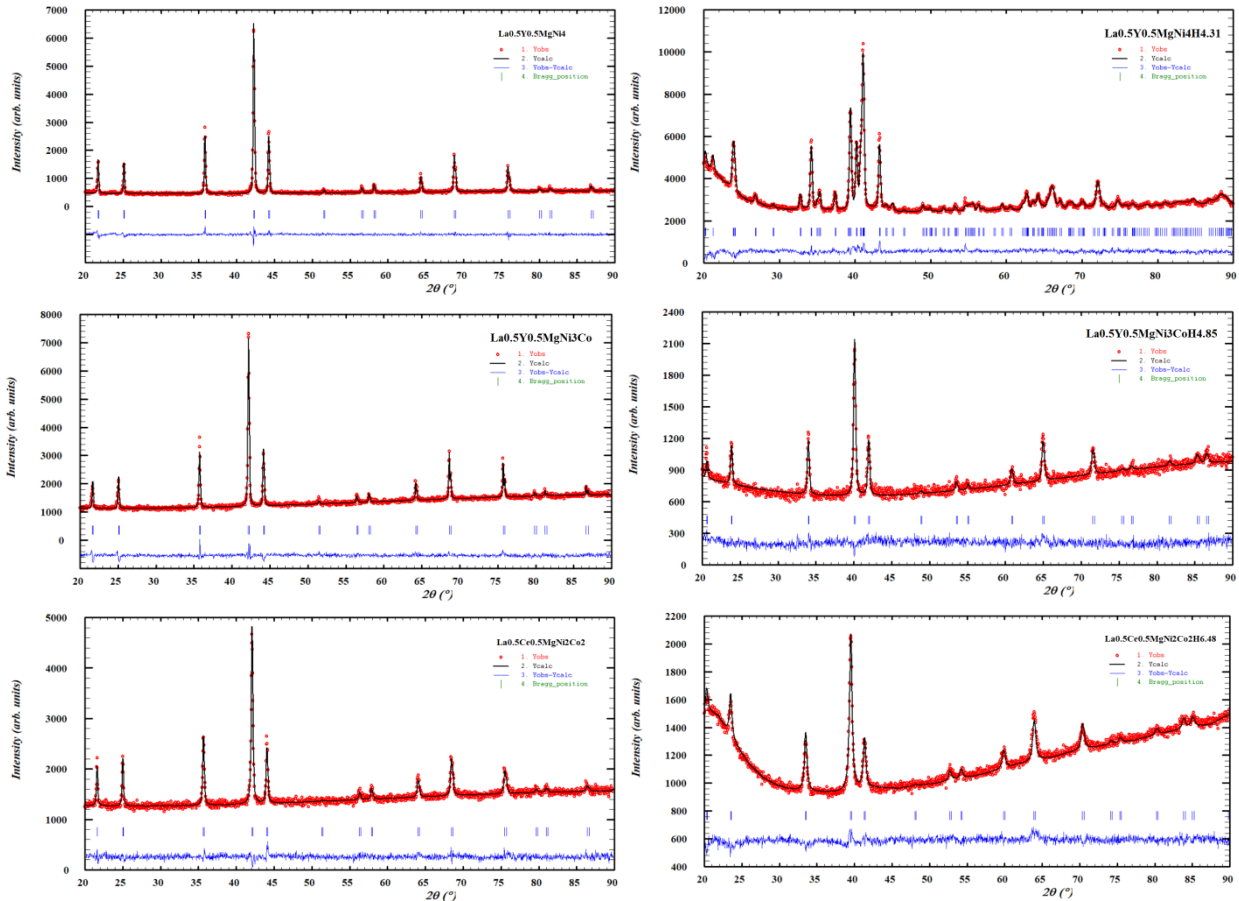


Рис. 1. Дифрактограми сплавів  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4$ ,  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3Co$ ,  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2$  та їх гідридів,  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4H_{4.31}$ ,  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3CoH_{4.85}$ ,  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2H_{6.48}$ .

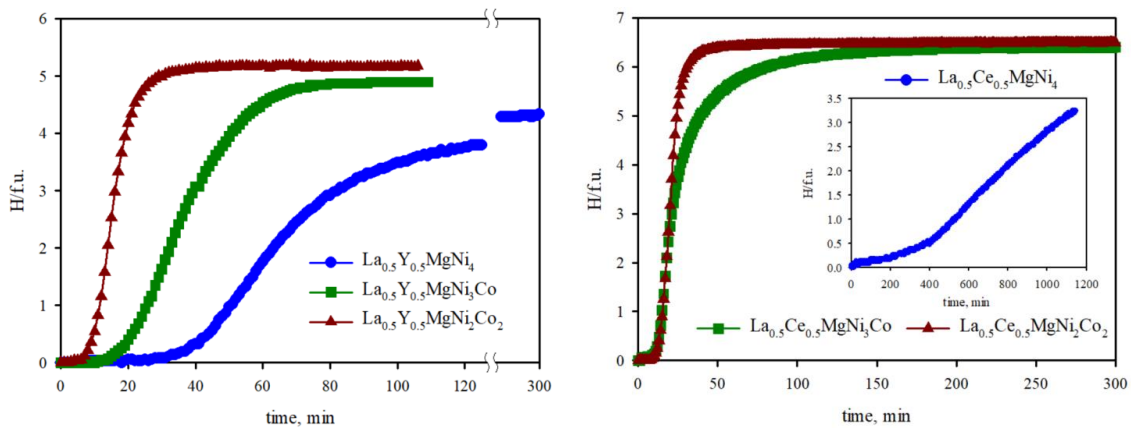


Рис. 2. Криві першого гідрування сплавів  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ .

**Кристалічна структура гідридів**

Всі синтезовані гідриди із контейнерів потрапляли на повітря, щоб їх пасивувати, та досліджували рентгеноструктурним методом. Уточнення дифрактограм здійснювали за методом Рітвельда, частина яких зображена на рис. 1. Для інтерметалідів  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4$  та  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$  під час гідрування мала місце структурна трансформація: кубічна вихідна фаза  $\rightarrow$  орторомбічний гідрид. Гідрид  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4H_{4.31}$  був отриманий у вигляді однофазного зразка із орторомбічною структурою, а реакція гідрування сплаву  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$  не була завершена і дві окремі фази було ідентифіковано. Припускаємо, що вони є гідридами, але із невстановленим вмістом водню. Перша фаза, гідрид втілення  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4H_x$  ( $x < 0.5$ ) - це так звана альфа-фаза, твердий розчин водню у вихідному інтерметаліді, друга  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4H_x$  ( $x > 3.5$ ) - гідрид із орторомбічною структурою (див. табл. 1). Трансформації структури від кубічної до орторомбічної не спостерігали для сплавів із кобальтом. Вони усі зберігали кубічну симетрію, а утворення гідридів супроводжувалося ізотропним розширенням вихідної ґратки в межах 15 - 20 %. Таке збільшення об'єму добре корелює із кількістю поглинутого водню. Уточнені кристалографічні параметри орторомбічних та кубічних гідридів представлені в таблиці 1.

**Електрохімічні властивості**

На рис. 3 показано залежність між електрохімічною розрядною ємністю та числом

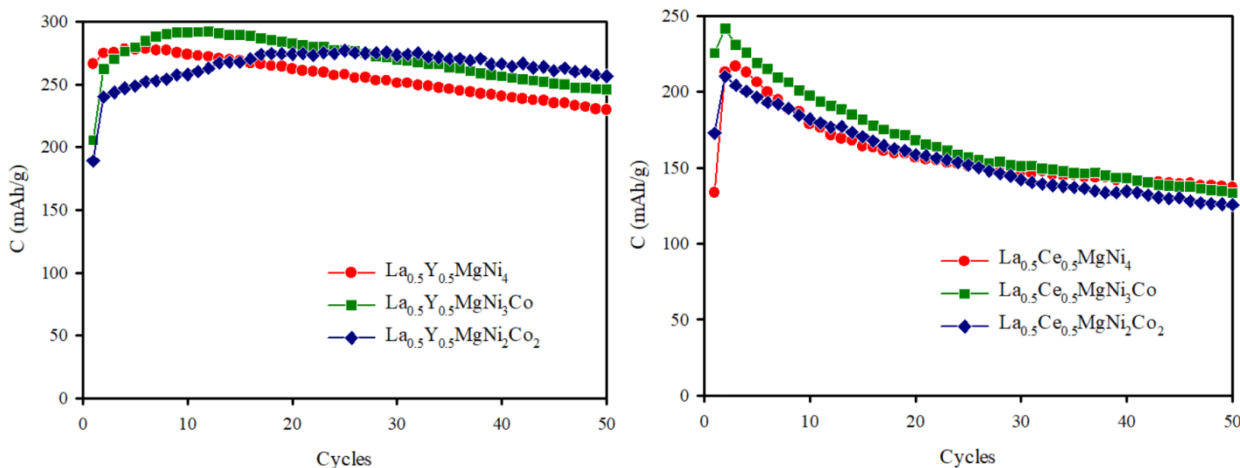
циклів, поміряних для сплавів  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ , при густині струму заряду/розряду 50 мА/г. Як видно, всі електроди демонструють швидку активацію, досягаючи максимальної ємності після кількох циклів заряду-розряду за винятком  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2$ . Найвищу розрядну ємність 282 мА·год/г спостерігали для сплавів  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$ . Розрядна ємність сплавів  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$  не перевищувала 250 мА·год/г. Останні також характеризуються низькою ємністю після 50-го циклу. Циклічна стабільність  $S_{50}$  для електродів  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$  завжди менше 65%, однак вона більша 80% для електродів  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$ . Це можна пояснити низькою корозійною стійкістю сплавів, що містять Се, порівняно з такими, що містять ітрій. Загалом деградація електрода пояснюється трьома чинниками: по-перше, відбувається окислення електродного матеріалу та утворення поверхневих шарів  $Mg(OH)_2$  та  $La(OH)_3$ , які знижують електрокаталітичну активність поверхні та запобігають дифузії водню в електрод; по-друге, можливим є утворення стійких гідридних фаз, які зменшують розрядну ємність досліджуваного електрода; по-третє, розкришування електродів за рахунок розширення та скорочення об'єму ґратки фаз при електрохімічному гідруванні/дегідрування. Мікротріщини, що з'явилися під час цього процесу тільки прискорюють таку деградацію.

Розрядні криві для сплавів  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  у 5 та 50 циклах показані на рис. 4. Видно, що кожна крива, наприклад у п'ятому циклі, має широке плато, що відповідає окисленню десорбованого водню з

**Таблиця 2**

Основні електрохімічні характеристики електродів на основі  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$

No	Матеріал електроду	$C_{max}$ , mA·h/g	$C_{50}$ , mA·h/g	$S_{50}$ , %	$C_{HRD/100}$ , mA·h/g	$HRD_{1000}$ , %
1.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4$	278	230	82	290	42
2.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3Co$	292	246	84	313	21
3.	$La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2$	277	256	93	278	18
4.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$	217	137	63	219	47
5.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_3Co$	241	133	55	265	21
6.	$La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2$	210	126	60	186	11



**Рис. 3.** Циклічна стабільність електродів за густини струму розряду 50 мА/г.

гідриду. Його потенціал зміщується в бік більш позитивного значення для сплавів, в яких частина атомів нікелю замінюється на атоми кобальту. Середнє значення потенціалу становить від  $-1,0037$  до  $-1,0305$  В для сплавів без кобальту, та змінюється від  $-0,9713$  до  $-0,9998$  В у сплавах, де він присутній.

Важливим параметром електродного матеріалу є його електрохімічна кінетика, яка тут оцінюється як здатність розряджатися за підвищених густин струму. Високошвидкісна розрядна здатність обчислюється за формулою:  $HRD = 100 \% \cdot C_{dis}/C_{100}$ , де  $C_{dis}$  і  $C_{100}$  – розрядна ємність електрода, отримана за струмів розряду  $I_{dis}$  ( $\leq 1000$  мА/г) і  $100$  мА/г відповідно. На рис. 5 представлені криві зміни високошвидкісної розрядної здатності електродних матеріалів від густини струму розряду, з яких встановлено, що HRD сплавів  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  зменшується з  $42/47\%$  до  $18/11\%$ , коли значення  $y$  зростає від 0 до 2. Це вказує на те, що значне легування кобальтом погіршує електрохімічну кінетику і зповільнює процес дегідрування електродного матеріалу.

Враховуючи наявність даних для подібних сплавів [19-23] можемо порівняти отримані в цій

роботі результати з характеристиками останніх. Діаграми порівняння сплавів, що не містять Co, показані на рис. 6. Видно, що сплави на основі La демонструють найбільшу розрядну ємність. Максимальна розрядна ємність  $LaMgNi_4$  в 2 і 12 рази більше, ніж  $YMgNi_4$  і  $CeMgNi_4$  відповідно. Однак електрод  $LaMgNi_4$  має низьку циклічну тривкість порівняно з  $YMgNi_4$  та  $CeMgNi_4$ . Заміщені сплави  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4$  та  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$  чітко характеризуються кращими електрохімічними показниками. Звернемо увагу на сплави, що леговані кобальтом. На рис. 7 представлені узагальнені електрохімічні властивості для електродів  $R_{1-x}R'_xMgNi_3Co$ . Електроди  $YMgNi_3Co$  і  $CeMgNi_3Co$  мають низькі значення розрядної ємності. Максимальна розрядна ємність інших електродів не перевищує  $300$  мА×год/г; показово найвищий показник має електродний матеріал  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3Co$ . Можна відзначити, що під час циклічних процесів сплави на основі Y- і Pr втрачають менше ємності, тоді як на основі La- та Nd демонструють більший її спад. Цікаво, що електроди  $CeMgNi_4$  і  $CeMgNi_3Co$  з надзвичайно малою початковою ємністю показують найкращу циклічну стабільність.

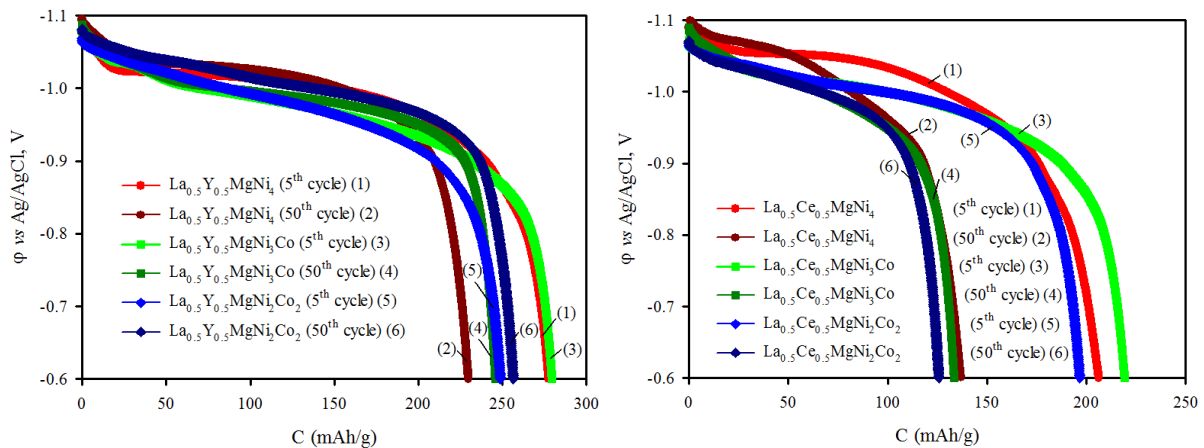


Рис. 4. Зміна потенціалу електродів при розряді у 5 та 50 циклах.

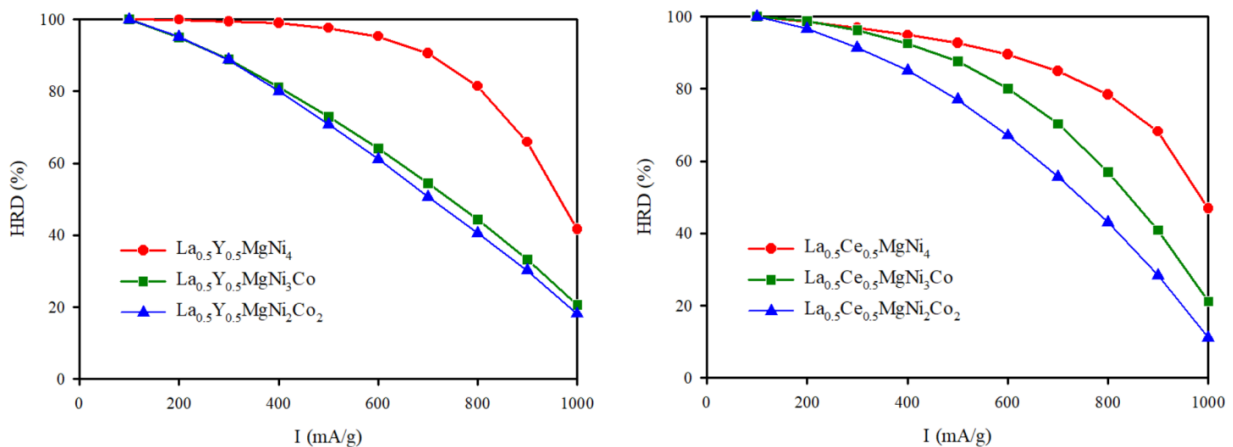


Рис. 5. Високошвидкісна розрядна здатність електродних матеріалів.

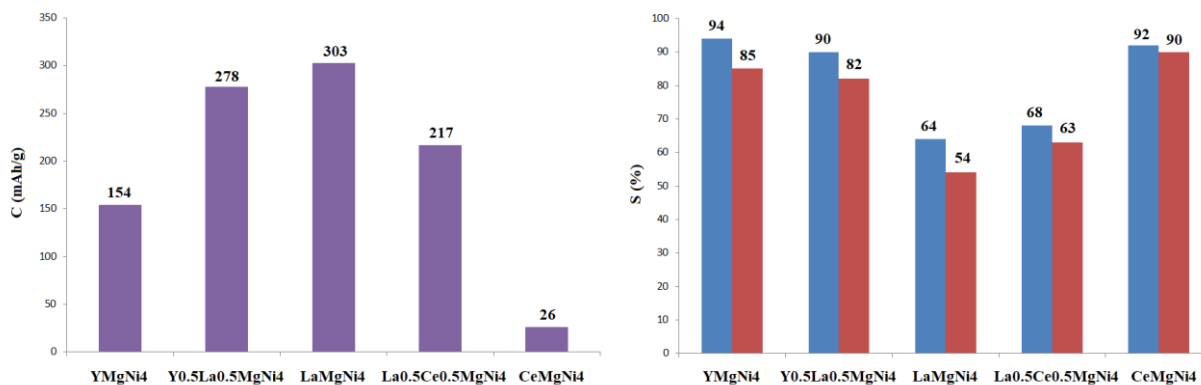


Рис. 6. Максимальна розрядна ємність (а) та циклічна стабільність у 30-му (перша колонка) та 50-му (друга колонка) циклах (б) для електродних матеріалів  $R_{1-x}R'_xMgNi_4$ .

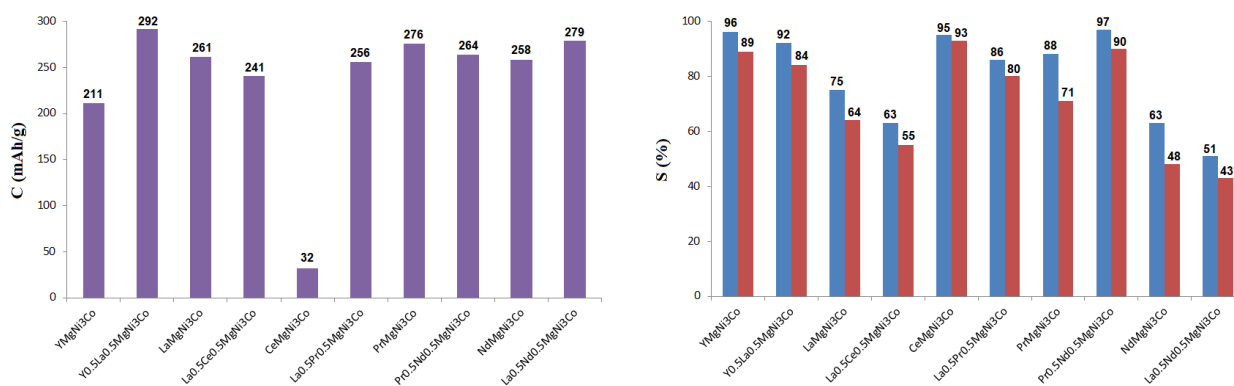


Рис. 7. Максимальна розрядна ємність (а) та циклічна стабільність у 30-му (перша колонка) та 50-му (друга колонка) циклах (б) для електродних матеріалів  $R_{1-x}R'_xMgNi_3Co$ .

## Висновки

Показано вплив заміщення Co на структурні властивості сплавів  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  ( $R, R' = Y, La, Ce; x = 0.5; y = 0, 1, 2$ ) та їх гідридів. Гідрування сплавів із газової фази привело до утворення ряду гідридів:  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4H_{4.31}$ ,  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3CoH_{4.85}$ ,  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2H_{5.18}$ ,  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_3CoH_{6.40}$  та  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2H_{6.48}$ . Трансформація з кубічної в орторомбічну структуру відбувається при гідруванні сплавів  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_4$  та  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_4$ , тоді як гідриди сплавів леговані Co зберігають вихідну кубічну структуру. Електрохімічними дослідженнями встановлено, що заміщення атомів нікелю на кобальт

в  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  незначно збільшує (при  $y = 1$ ), а потім зменшує (при  $y = 2$ ) максимальну розрядну ємність. Найбільшу ємність виявлено для електродів  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$ ; вона коливалася в межах від 277 до 292 мАхгод/г. Ці електроди демонстрували набагато кращу циклічну стабільність ніж  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_{4-y}Co_y$ . Сплави, що не містять кобальт, характеризувалися більш високими значеннями високошвидкісної розрядної здатності ( $HRD_{1000} = 42 - 47\%$ ).

**Вербовицький Ю.В.** – к.х.н., с.н.с.;  
**Завалій І.Ю.** – професор, д.х.н.;  
**Березовець В.В.** – к.х.н., н.с.;  
**Лютий П.Я.** – к.х.н., н.с.

- [1] T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto, M. Kanda, J. Alloys Compd. 311, 5 (2000) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01119-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01119-1)).
- [2] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Lu, H.G. Pan, Q.D. Wang, Electrochimica Acta 50, 1057 (2004) (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.004>).
- [3] Y. Liu, Y. Cao, L. Huang, M. Gao, H. Pan, J. Alloys Compd. 509(3), 675 (2011) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.157>).
- [4] Yu.V. Verbovitsky, I.Yu. Zavaliy, Materials science 51(4), 443 (2016) (<https://doi.org/10.1007/s11003-016-9861-0>).
- [5] Yu.V. Verbovitsky, I.Yu. Zavaliy, Materials science 52(6), 747 (2017) (<https://doi.org/10.1007/s11003-017-0018-6>).



- [6] L. Guéneé, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, J. Alloys Compd. 348, 129 (2003) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00797-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00797-1)).
- [7] Z.M. Wang, H.Y. Zhou, Z.F. Gu, G. Cheng, A.B. Yu, J. Alloys Compd. 377, L7 (2004) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.048>).
- [8] Z.M. Wang, H.Y. Zhou, G. Cheng, Z.F. Gu, A.B. Yu, J. Alloys Compd. 384, 279 (2004) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.087>).
- [9] S. Zhang, H. Zhou, Z. Wang, R.P. Zou, H. Xu, J. Alloys Compd. 398, 269 (2005) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.015>).
- [10] Z.M. Wang, H. Zhou, R.P. Zou, Q. Yao, J. Alloys Compd. 429, 260 (2007) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.094>).
- [11] J. Chotard, D. Sheptyakov, K. Yvon, Z. Kristallogr. 223, 690 (2008) (<https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1124>).
- [12] N. Terashita, K. Sakaki, S. Tsunokake, Y. Nakamura, E. Akiba, Mat. Trans. 53, 513 (2012) (<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011334>).
- [13] K. Sakaki, N. Terashita, S. Tsunokake, Y. Nakamura, E. Akiba, J. Phys. Chem. C. 116, 19156 (2012) (<https://doi.org/10.1021/jp3052856>).
- [14] K. Sakaki, N. Terashita, S. Tsunokake, Y. Nakamura, E. Akiba, J. Phys. Chem. C. 116, 1401 (2012) (<https://doi.org/10.1021/jp206446c>).
- [15] J. Tan, X. Zeng, J. Zou, X. Wu, W. Ding, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 23, 2307 (2013) ([https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62733-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62733-8)).
- [16] T. Yang, T. Zhai, Z. Yuan, W. Bu, S. Xu, Y. Zhang, J. Alloys Compd. 617, 29 (2014) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.206>).
- [17] T. Zhai, T. Yang, Z. Yuan, Y. Zhang, Int. J. Hydrogen Energy 39, 14282 (2014) (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.039>).
- [18] Q. Zhang, Z. Chen, Y. Li, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu, J. Phys. Chem. C. 119, 4719 (2015) (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00279>).
- [19] V.V. Shtender, R.V. Denys, V. Paul-Boncour, A.B. Riabov, I.Yu. Zavaliiy, J. Alloys Compd. 603, 7 (2014) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.030>).
- [20] Yu.V. Verbovitskyy, V.V. Shtender, P.Ya. Lyutyy, I.Yu. Zavaliiy, Powder Met. Met. Ceramics 55(10-11), 559 (2017) (<https://doi.org/10.1007/s11106-017-9839-y>).
- [21] V.V. Shtender, R.V. Denys, V. Paul-Boncour, Yu.V. Verbovitskyy, I.Yu. Zavaliiy, J. Alloys Compd. 639, 526 (2015) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.187>).
- [22] Yu.V. Verbovitskyy, V.V. Shtender, A. Hackemer, H. Drulis, I.Yu. Zavaliiy, P.Ya. Lyutyy, J. Alloys Compd. 741, 307 (2018) 307–314 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.067>).
- [23] V.O. Oprysk, Yu.V. Verbovitskyy, V.V. Shtender, P.Ya. Lyutyy, I.Yu. Zavaliiy, Solid State Sci. 84, 112 (2018) (<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.009>).
- [24] J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel (International Union for Crystallography, 1998).
- [25] P. Villars, K. Cenzul (ASM International, Materials Park, OH, 2014).

Yu.V. Verbovitskyy, I.Yu. Zavaliiy, V.V. Berezovets, P.Ya. Lyutyy

## Solid Gas and Electrochemical Hydrogenation Properties of the $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$ ( $R, R' = Y, La, Ce$ ) Alloys

*Karpenko Physico-Mechanical Institute, NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine, yuryvv@bigmir.net*

New  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co_y$  ( $R, R' = Y, La, Ce; x = 0.5; y = 0, 1, 2$ ) alloys have been synthesized by powder sintering method, and their crystal structure and hydrogen storage properties have been studied. X-ray diffraction analysis showed that  $R_{1-x}R'_xMgNi_{4-y}Co$  alloys belong to the  $MgCu_4Sn$ -type structure. The synthesized alloys absorb hydrogen at room temperature and hydrogen pressure 0.1 - 10 bar. For some of the studied compounds, the formation of hydrides with cubic and orthorhombic structures was found. Highest hydrogen content is found for the Co-rich compounds:  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2H_{5.18}$  and  $La_{0.5}Ce_{0.5}MgNi_2Co_2H_{6.48}$ . Electrochemical studies showed that Y-based electrode materials exhibit better electrochemical performance comparing with Ce-doped ones. Highest discharge capacity of 292 mA·h/g was observed for  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_3Co$ , but the best cyclic stability after 50<sup>th</sup> cycle of 92 % was seen for  $La_{0.5}Y_{0.5}MgNi_2Co_2$ . Additionally, obtained results of the electrochemical properties were compared with related compounds. High rate dischargeability of Co-free alloys at  $I = 1$  A/g were twice higher than ones containing cobalt.

**Keywords:** rare earth compounds, magnesium compounds, crystal structure, hydrogen storage, metal hydride electrodes.