

УДК 546.46:546.112:546.73:546.657:546.663

## СИНТЕЗ ТА ГІДРУВАННЯ СПЛАВІВ $R_4Mg_3Co_2$ ( $R = Nd$ та $Tb$ )

**В. Штендер<sup>1</sup>, В. Поль-Бонкур<sup>2</sup>, Р. Денис<sup>3</sup>, І. Завалій<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут імені Г. В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова 5, 79601 Львів, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії матеріалів, НЦНД,  
вул. Г.-Дюнант 2-8, 94320 Тьє, Франція

<sup>3</sup>Інститут енергетичних технологій, №-2027 Келлер, Норвегія  
e-mail:vitalik.shtender@gmail.com

Методом порошкової металургії синтезовано сплави  $Nd_4Mg_3Co_2$  та  $Tb_4Mg_3Co_2$ . Рентгенофазовий аналіз сплавів засвідчив, що їхньою основною фазовою складовою є тернарна сполука зі структурою типу  $Nd_4Co_2Mg_3$ . За кімнатної температури та тиску 1 МПа сплави на основі неодиму поглинають 2 мас. % водню. Гідрування приводить до аморфізації/диспропорціонування інтерметаліду  $Nd_4Mg_3Co_2$ . Десорбція водню з аморфного гідриду відбувається за підвищених температур в умовах динамічного вакууму з піками виділення водню при 250 та 342 °С і не приводить до зворотного утворення сполуки  $Nd_4Mg_3Co_2$ . Сполука  $Tb_4Mg_3Co_2$  утворює нестійкий гідрид.

*Ключові слова:* водень, сполуки магнію, сполуки рідкісноземельних металів, гідриди.

Останніми роками особливий інтерес в якості воденьакумулюючих матеріалів викликають нові Mg-вмісні сплави та інтерметалічні сполуки, які здатні оборотно поглинати водень за звичайних умов. Зокрема, в останнє десятиліття простежено суттєве зростання інтересу до сплавів систем  $R-Mg-Ni$  та їхніх гідридів [1–6]. У цих системах утворюються так звані “гібридні” інтерметалічні сполуки  $R_{1-x}Mg_xT_y$ , ( $R =$  рідкісноземельні метали,  $T = d$ -перехідні метали;  $x = 0-0,67$ ;  $y = 3-4$ ), структура яких складається з шарів типу  $CaCu_5$  та  $MgZn_2$ , укладених вздовж кристалографічного напрямку  $[0\ 0\ 1]$ . Такі сполуки використовують як негативні електроди в Ni-MG акумуляторах нового покоління [7–11]. Електрохімічна розрядна ємність таких електродів досягає 410 мАгод/г [1], що на 25 % вище, ніж ємність електродних матеріалів на основі  $LaNi_5$ .

Ми розпочали дослідження сплавів систем  $R-Mg-Co$  та їхніх гідридів і з’ясували, що Co-вмісні сполуки часто мають вищу воденьсорбційну ємність порівняно з Ni-вмісними сполуками [12, 13]. Стосовно обраних нами об’єктів дослідження слід відмітити, що сполуки зі структурою типу  $Nd_4Co_2Mg_3$  виявлені лише в системах з кобальтом і лише для певних  $R$ : Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy [14, 15]. Продовжуючи системні дослідження воденьсорбційних властивостей сплавів та сполук систем  $R-Mg-Co$ , ми вивчали наводнювання сплавів  $R_4Mg_3Co_2$  (де  $R = Nd, Tb$ ), основними фазовими складовими яких були відповідні інтерметалічні сполуки.

Сплави синтезували за такою методикою. Як вихідні матеріали використовували сплави-прекурсори та порошок Mg (Alfa Aesar, 325 mesh, 99,8 %). Сплави  $R_4\text{Co}_2$  готували електродуговим плавленням чистих металів (чистота  $\geq 99,9\%$ ) у атмосфері очищеного аргону. Їх подрібнювали і змішували з порошком магнію в потрібній пропорції і спресовували в таблетки. Після того зразки відпалювали в атмосфері аргону в танталовому контейнері, поміщеному в герметичний автоклав з нержавіючої сталі. Зразок, який в таблиці позначений номером 1, витримували до 10 год за температури  $500^\circ\text{C}$ , а потім нагрівали та охолоджували за схемою  $500 \rightarrow 800 \rightarrow 500^\circ\text{C}$  і витримували за кінцевої температури протягом десяти днів. З метою збільшення вмісту основної фази відпал проводили також в іншому температурному режимі. Зразки під номером 2 нагрівали й охолоджували в інтервалі  $450 \rightarrow 600 \rightarrow 450^\circ\text{C}$  і витримували за кінцевої температури до 15 днів. Після відпалу зразки загартовували в холодній воді. Фазовий аналіз сплавів проводили за порошковими рентгенівськими дифракційними даними (дифрактометр Brucker D8, Cu-K $\alpha$ -випромінювання). Структурні параметри сполук отримали уточненням дифракційних даних методом Рітвельда з використанням програмного пакета Fullprof [16] та GSAS [17].

Результати рентгенофазового аналізу (РФА) сплавів  $R_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  наведені у таблиці. У всіх випадках основною складовою сплавів ( $>77\%$ ) є інтерметалічна фаза з моноклінною структурою типу  $\text{Nd}_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$  (просторова група  $P12/m1$ ). Експериментальна та розрахована дифрактограми зразка  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  показані на рис. 1. Уточнені нами параметри елементарних комірок добре узгоджуються з літературними даними [14]. Зазначимо, що в попередніх дослідженнях [14, 15] сполуки  $R_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  готували за іншою методикою. Вихідні метали запаювали в танталові контейнери в атмосфері аргону і сплавили в індукційній печі протягом 2 хв при  $1\,000^\circ\text{C}$ , потім відпалювали 2 год при  $650^\circ\text{C}$  та повільно охолоджували до кімнатної температури. Структуру досліджували методом монокристалу.

Фазово-структурні характеристики сплавів  $R_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Tb}$ ) та їхніх гідридів

Зразок	Фазовий склад	Параметри комірки $R_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$	Кількість поглинутого водню, мас. %
$\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ -1	$\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ (81%), $\text{Nd}_4\text{MgCo}$ (14%), $\text{NdCo}_2$ (5%)	$a = 7,6523(9)\text{\AA}$ $b = 3,8102(4)\text{\AA}$ $c = 8,3349(10)\text{\AA}$ $\beta = 109,792(7)^\circ$ $V = 228,67(6)\text{\AA}^3$	2,06
$\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ -2	$\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ (89%), $\text{NdMg}_3$ (10%), $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (1%)	$a = 7,6655(13)\text{\AA}$ $b = 3,8024(6)\text{\AA}$ $c = 8,3410(13)\text{\AA}$ $\beta = 109,833(9)^\circ$ $V = 228,69(7)\text{\AA}^3$	2,07
$\text{Tb}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ -2	$\text{Tb}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ (77%), $\text{TbMg}$ (10%), $\text{TbMg}_2$ (6%), $\text{TbMg}_3$ (7%)	$a = 7,5034(4)\text{\AA}$ $b = 3,7253(2)\text{\AA}$ $c = 8,1913(5)\text{\AA}$ $\beta = 109,587(2)^\circ$ $V = 215,72(3)\text{\AA}^3$	0,53

Гідрування зразків проводили в установці типу Сівертса за кімнатної температури (25 °С) і тиску водню 1 МПа. Зразки попередньо активували нагріванням до 200 °С у динамічному вакуумі. Сплави з неодимом відразу після подачі водню активно поглинали водень до максимальної ємності 2,1 мас. % (що відповідає ~16 ат. Н/Nd<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>). Рентгенофазовий аналіз сплавів після гідрування засвідчив часткову аморфізацію сполуки Nd<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>. Профілі дифрактограм вихідного і гідрованого сплаву зображені на рис. 2.

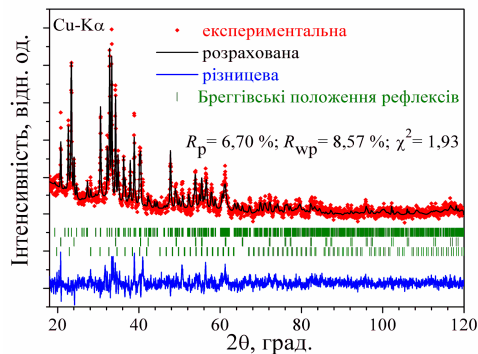


Рис. 1. Уточнена дифрактограма вихідного зразка Nd<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>-2.

Показано бреггівські піки складових фаз (згори до низу): Nd<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Co<sub>2</sub> (89 %), NdMg<sub>3</sub> (10 %) та Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 %).

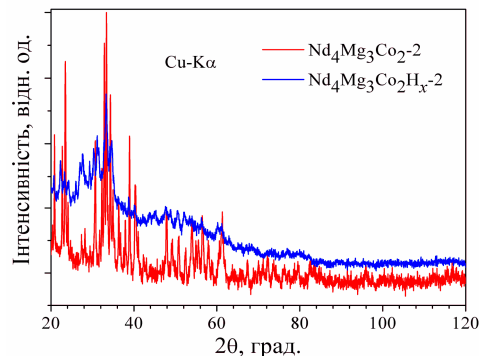


Рис. 2. Порівняння дифрактограм вихідного (лінія внизу) і гідрованого (лінія вгорі) зразка Nd<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>-2.

Прогідровані неодимові сплави досліджували методами диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та термогравіметричного аналізу (ТГА), нагріваючи зразок у потоці аргону зі швидкістю 10 °С/хв. Крива ДСК (рис. 3) експерименту свідчить про складність теплових процесів, які відбуваються під час нагрівання частково аморфного гідриду сплаву Nd<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>. Згідно з ТГА, основна кількість водню виділяється до 400 °С (крива 2). РФА зразка після нагрівання до 900 °С засвідчив утворення кристалічних фаз NdH<sub>2</sub>, NdMg<sub>3</sub> та Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Причому наявність NdH<sub>2</sub> узгоджується з даними ТГА, які показали часткове виділення водню (лише 1,18 мас. % із 2,07 мас. % наявних). Тому для повної десорбції водню проведено додатковий ДСК/ТГА експеримент з нагріванням до 1000 °С. Після цього на дифрактограмі ідентифіковано лише фазу Nd<sub>3</sub>Co. Відсутність магнію або кобальту після ДСК/ТГА експерименту можна пояснити їхньою аморфізацією.

Виділення водню зі зразка також досліджували за допомогою термодесорбційної спектроскопії в динамічному вакуумі з гідриду сплаву Nd<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>-2. З рис. 4 бачимо, що основна кількість водню виділяється за температур 250 та 342 °С. За результатами рентгенофазового аналізу на дифрактограмі ідентифіковано NdH<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MgO (рис. 5).

Якщо порівняти експерименти ДСК/ТГА та ТДС, то можна виділити температурну область 200–350 °С, яка є подібною для двох експериментів. Піки виділення водню в цій області збігаються з піками розкладу тригідриду неодиму

( $\text{NdH}_3 \rightarrow \text{NdH}_2$ ) [18] та десорбції водню з гідриду магнію  $\text{MgH}_2$  [19]. Отже, дані термодесорбційних експериментів (ДСК/ТГА та ТДС) та РФА свідчать про індуковане воднем диспропорціонування (гідрогеноліз) інтерметаліду  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ . Реакція диспропорціонування може відбуватися в процесі гідрування з утворенням аморфних продуктів за такою схемою:



Не виключено також, що в разі наводнювання утворюється гідрид  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{H}_{12}$  з низьким ступенем кристалічності, який диспропорціонує під час нагрівання в процесі термодесорбції.

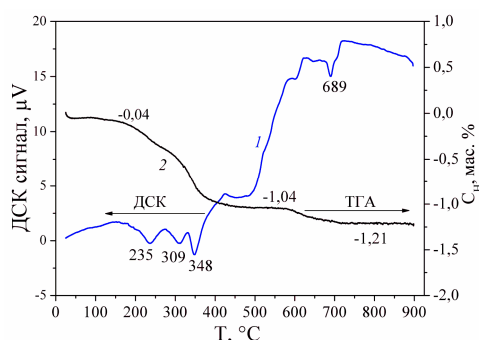


Рис. 3. ДСК (1) та ТГА (2) криві для  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{H}_x-2$  (нагрів  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ ).

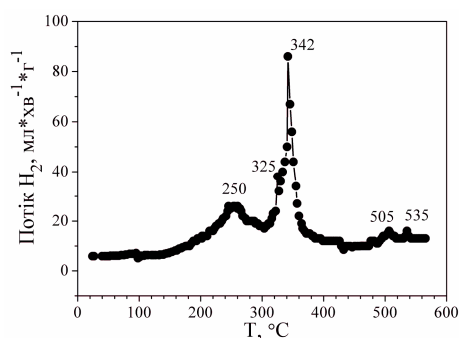


Рис. 4. Спектр термодесорбції водню з гідриду  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{H}_x-2$  (нагрів  $2^\circ\text{C}/\text{хв}$ ).

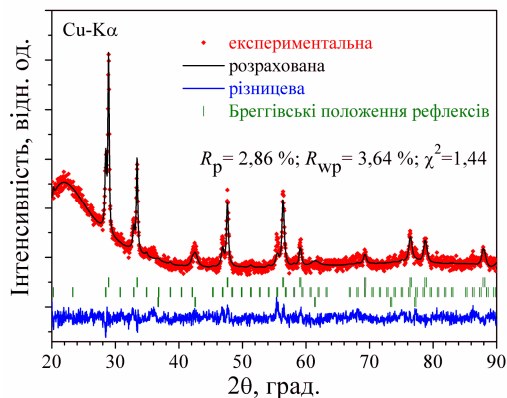


Рис. 5. Уточнена дифрактограма зразка  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2-2$  після ТДС. Показано брегівські піки складових фаз (зверху вниз):  $\text{NdH}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ .

Зразок, де основною фазою є сполука  $\text{Tb}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ , також поглинає водень. Однак за умов експерименту ( $25^\circ\text{C}$  та тиску водню  $1\text{ МПа}$ ) він поглинає лише  $0,5$  мас. % водню. Утворений гідрид є нестійким і розкладається на повітрі зі зворотним утворенням  $\text{Tb}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ . Для повного насичення такого зразка потрібно використовувати значно вищі тиски наводнення, а як альтернативний метод дослідження – *in situ* дифракційний експеримент.

Отже, сплави систем  $R\text{-Mg-Co}$ , де основною фазою є  $R_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ , поглинали водень за нормальних умов. Ємність сплавів  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  становила  $\sim 2$  мас. %  $\text{H}_2$ . У ході вивчення термостабільності цих гідридів спостерігали, що основна кількість водню виділялася до  $400^\circ\text{C}$ . У цьому разі процесі термодесорбції відбувалося диспропорціонування інтерметаліду  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ . Заплановано подальші дослідження з модифікування таких ІМС для стабілізації їхніх гідридів.

Роботу виконано в рамках проекту наукових обмінів НАНУ-ІЦНД (№ EDC25215) та за підтримки стипендіальної програми уряду Франції для короткотермінових науково-дослідних візитів.

1. *Hu W. K., Denys R. V., Nwakwuo C. C. et al.* Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  anode for Ni-metal hydride batteries // *Electrochem. Acta*. 2013. Vol. 96. P. 27–33.
2. *Iwase K., Terashita N., Mori K. et al.* Crystal structure and cyclic properties of hydrogen absorption-desorption in  $\text{Pr}_2\text{MgNi}_9$  // *Inter. J. Hydrogen Energy* 2012. Vol. 37. P. 18095–18100.
3. *Tuncel S., Roquefère J.G., Stan C. et al.* Rare earth metal rich magnesium compounds  $\text{RE}_4\text{NiMg}$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$ ) – Synthesis, structure, and hydrogenation behavior // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 229–235.
4. *Couillaud S., Linsinger S., Duée C. et al.* Hydrogenation behavior of the solid solutions  $\text{RE}_4\text{NiMg}_{1-x}\text{Al}_x$  and  $\text{RE}_{4-y}\text{NiMg}_{1+y}$  with  $\text{RE} = \text{Gd}$  and  $\text{Y}$  // *Intermetallics* 2010. Vol. 18. P. 1115–1121.
5. *Hanada N., Orimo S., Fujii H.* Hydriding properties of ordered-/disordered- Mg-based ternary Laves phase structures // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 356–357. P. 429–432.
6. *Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K.* Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds  $\text{LaNi}_4\text{Mg}$  and  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$  // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 348. P. 129–137.
7. *Kohno T., Yoshida H., Kawashima F. et al.* Hydrogen storage properties of new ternary system alloys:  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ ,  $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ ,  $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$  // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 311. P. L5–L7.
8. *Chen J., Kuriyama N., Takeshita H.T. et al.* Hydrogen storage alloys with  $\text{PuNi}_3$ -type structure as metal hydride electrodes // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2000. Vol. 3. P. 249–252.
9. *Zhang F., Luo Y., Deng A. et al.* A study on structure and electrochemical properties of  $(\text{La,Ce,Pr,Nd})_2\text{MgNi}_9$  hydrogen storage electrode alloys // *Electrochem. Acta*. 2006. Vol. 52. P. 24–32.
10. *Ozaki T., Kanemoto M., Kakeya T. et al.* Stacking structures and electrode performances of rare earth–Mg–Ni-based alloys for advanced nickel–metal hydride battery // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 446–447. P. 620–624.
11. *Liu Y., Cao Y., Huang L. et al.* Rare earth–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509(3). P. 675–686.
12. *Denys R.V., Riabov A.B., Černý R. et al.* New  $\text{CeMgCo}_4$  and  $\text{Ce}_2\text{MgCo}_9$  compounds: Hydrogenation properties and crystal structure of hydrides // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 187. P. 1–6.

13. *Shtender V., Denys R., Paul-Boncour V.* et al. Hydrogenation properties and crystal structure of  $YMgT_4$  ( $T = Co, Ni, Cu$ ) compounds // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 603. P. 7–13.
14. *Tuncel S., Hoffmann R. D., Heying B.* et al. New Intermetallic Compounds  $Nd_4Co_2Mg_3$  and  $Sm_4Co_2Mg_3$  an Intergrowth of  $AlB_2$  and  $CsCl$  Related Slabs // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. Vol. 632. P. 2017–2020.
15. *Tuncel S., Rodewald U. Ch., Matar S. F.* et al. New Intermetallic Compounds  $RE_4Co_2Mg_3$  ( $RE = Pr, Gd, Tb, Dy$ ) – Syntheses, Structure, and Chemical Bonding // *Z. Naturforsch.* 2007. Vol. 62b. P. 162–168.
16. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). // *Newsletter* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
17. *Larson A. C.; Von Dreele R. B.* General Structure Analysis System (GSAS); Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 86-748; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, 2004.
18. *Yartys V. A., Gutfleisch O., Panasyuk V. V., Harris I. R.* Desorption characteristics of rare earth (R) hydrides ( $R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$  and  $Tb$ ) in relation to the HDDR behaviour of R-Fe-based compounds // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253–254. P. 128–133.
19. *Denys R. V., Poletaev A. A., Solberg J. K.* et al.  $LaMg_{11}$  with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior // *Acta Materialia* 2010. Vol. 58. P. 2510–2519.

## SYNTHESIS AND HYDRIDING OF $R_4Mg_3Co_2$ ( $R = Nd$ and $Tb$ ) ALLOYS

V. Shtender<sup>1</sup>, V. Paul-Boncour<sup>2</sup>, R. Denys<sup>3</sup>, I. Zavaliy<sup>1</sup>

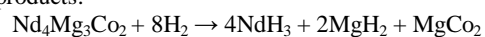
<sup>1</sup>*Karpenko Physico-Mechanical Institute, NAS of Ukraine,  
Naukova Str., 5, 79601 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, CMTR,  
CNRS and U-PEC, 2-8 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France*

<sup>3</sup>*Hystorsys AS, P.O. Box 45, NO-2007 Kjeller, Norway  
e-mail:vitalik.shtender@gmail.com*

$R_4Mg_3Co_2$  ( $R = Nd$  and  $Tb$ ) alloys have been synthesized by powder metallurgy method. X-ray diffraction analysis has shown that the main constituent of the alloys is ternary intermetallic compound with  $Nd_4Co_2Mg_3$  type structure (space group  $P12/m1$ ). The Nd-containing alloy absorbs 2 wt.% hydrogen at room temperature and 1 MPa  $H_2$  pressure. Hydrogenation leads to amorphisation of the alloy. Hydrogen desorption from amorphous product occurs at high temperatures with the most of hydrogen being released below 400 °C. Hydrogen desorption does not lead to reverse formation of the parent  $Nd_4Mg_3Co_2$  compound. The main phase

observed after thermal desorption experiments (DSC/TGA and TDS) is neodymium dihydride that evidences hydrogen-induced disproportionation of the  $\text{Nd}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  intermetallic compound. Obtained experimental data allows us to suggest the following scheme of the disproportionation reaction with formation of amorphous products:



At similar hydrogenation conditions (25 °C, 1 MPa  $\text{H}_2$ ) the Tb-containing alloy absorbs only 0.5 wt. % of hydrogen. The resulting hydride is unstable and decomposes back to the parent  $\text{Tb}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  compound when exposed to air.

*Key words:* hydrogen, magnesium compounds, rare-earth metals compounds, hydrides.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2014  
Прийнята до друку 30.12.2014