

**З.А. Матисіна¹, Ан.Д. Золотаренко^{1,2}, Ол.Д. Золотаренко^{1,2}, Н.А. Швачко^{1,3},
Н.Є. Аханова^{4,5}, М. Уалханова⁵, Д.В. Щур^{1,6}, М.Т. Габдуллін⁴, Ю.І. Жирко⁶,
О.П. Рудакова^{1,2}, Ю.О. Тарасенко², М.В. Чимбай^{1,2}, О.Д. Золотаренко¹, О.О. Гаврилюк²**

НОВІ МАГНІЄВІ ІНТЕРМЕТАЛІДИ – ПЕРСПЕКТИВНІ, НАДІЙНІ, РЕВЕРСИВНІ НАКОПИЧУВАЧІ ВОДНЮ

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України
бул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна, Е-mail: A.D.Zolotarenko@gmail.com

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
бул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

³ Київський національний університет будівництва і архітектури
пр. Повітрофлотський, 31, Київ, 03037, Україна

⁴ Казахсько-брітанський технічний університет (КБТУ)
Толі бі 59, пр. Аль-Фарабі, Алмати, 050040, Казахстан

⁵ Національна нанотехнологічна лабораторія (NNLOT), Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі
пр. Аль-Фарабі, 71, Алмати, 050040, Казахстан

⁶ Інститут прикладної фізики Національної академії наук України
бул. Петропавлівська, 58, Суми, 40000, Україна

У запропонованій роботі розглянуто водневосорбційні властивості систем магнієвих інтерметалідів зі складною кубічною структурою $C15b$ як перспективних, надійних, реверсивних накопичувачів водню. Розглянуто теплові процеси. Запропоновано статистичну теорію для кубічної структури $C15b$ складу $MgRT_xH_x$, де $R = Ce, La, Nd, Pr, Y; T = Co, Ni; 0 \leq x \leq 6$ при фазових переходах при гідруванні з урахуванням тиску. Встановлено концентраційну залежність максимальних значень параметра порядку та апріорних ймовірностей. Розраховано та розглянуто ізоплети та ізотерми розчинності водню та створено графічну концентраційну залежність температури впорядкування атомів водню в кристалах типу $MgCeCo_4$.

Розглянуто переход порядок-безлад з урахуванням температури, а також вивчено процес абсорбції-десорбції водню структурою $C15b$. Виведено рівняння термодинамічної рівноваги із розрахунком вільної енергії, а також розглянуто графічну залежність значення параметра порядку від температури та тиску. Розглянуто температурну залежність розчинності водню у фазах α, β для кристала $MgCeCo_4$. Вивчено конфігураційну теплоємність кристала структури типу $MgSnCu_4H_x$ при врахуванні температури та параметра порядку.

Побудовано графік водневої абсорбції-десорбції кристала $MgCeCo_4H_x$. Проведено порівняльний аналіз експериментальних та практичних результатів абсорбції-десорбції водню робочим тілом складу $MgRT_xH_x$.

Ключові слова: магнієві інтерметаліди, структура $C15b$, водень, сплави, розчинність, статистична теорія, ізоплети, ізотерми, порядок-безлад, абсорбції-десорбції, магній (Mg)

ВСТУП

Сучасні метали та сплави мають широкий спектр призначення і все це залежить від методу їх виготовлення [1–6] та обробки [7–10], про це свідчать ряд експериментальних [11–18] та теоретичних [19–21] даних. Однокомпонентні [22–23] та багатокомпонентні [24–27] системи металів також можуть бути хорошими каталізаторами для синтезу нових наноматеріалів, які можуть успішно замінювати самі метали та їхні сплави.

Сьогодні відомий широкий спектр вуглецевих наноструктур (ВНС), які

синтезуються різними методами (детонаційний синтез, лазерний синтез, піролізний, електродуговий плазмохімічний синтез в газовому або в рідкому середовищі) [28–36]. Різні методи дозволяють отримувати, як розчинні (фуллерени [37–40], фуллерити [41], ендофуллерени [42]), так і нерозчинні вуглецеві наноструктури (графени [43–44], нанотрубки [45–46]). Такі ВНС вже сьогодні активно використовуються для створення сучасних композитів [47–50], на основі яких робляться наукові прориви в галузі: технологій 3D друку [51–54], сонячної

енергетики [55–57], виробництва сучасних сорбентів [58–66], медицини та біології [67–72]. Крім того, ВНС можна використовувати як робочі тіла для накопичувачів водню [73–77], що робить прорив у галузі водневої енергетики, і вирішує питання зберігання та транспортування водню, а також дозволить забезпечити сучасні паливні елементи (ТЕ) [78–81] воднем, де на виході системи ми отримуємо відновлюване джерело електроенергії.

Одна з основних проблем водневого матеріалознавства є перспективні матеріали для зберігання водню [82–99]. Деякі дослідники у цьому питанні віддають перевагу магнієвим інтерметалідам [100–165]. Сьогодні магнієві інтерметаліди вже широко використовуються в електронній техніці, наприклад, для створення електродів у батареях живлення [106, 107, 110, 113, 104, 130, 135, 141, 144, 148, 156]. Композитні матеріали на основі магнію можуть ефективно поглинати та виділяти водень ємністю до 5.4–7.6 ваг. %. Їхня велика реверсивна водневосорбційна ємність сприяє створенню низькотемпературних (блізьких до кімнатної температури) акумуляторів водню – екологічно безпечною палива [101, 108, 109, 113, 118, 119, 121, 122, 128, 129, 139, 154, 163]. При цьому магнієві сплави легко доступні, прості у виготовленні, є нетоксичними, стійкими до аморфізації і досить низькими за ціною [111, 115, 126, 127, 135, 138].

Виготовляють магнієві сполуки, як правило, механічним подрібненням вихідних матеріалів, їх пресуванням під великим тиском і термообробкою при високих температурах [105, 116, 161].

Далі досліджують їхні фізико-хімічні властивості; будують теоретично та експериментально Р-Т-с (тиск-температура-склад) діаграми, фазові перетворення в них, їхню кінетику, теплові процеси DTA, DSC, TG, PTD; такі властивості, як теплоємність, податливість, магнетизм, електризація, розчинність водню [100, 104, 108, 109, 123, 132, 136, 137, 145, 151, 152, 154, 155, 157, 160, 163].

У цьому огляді розробляється статистична теорія системи MgRT₄-H₂ (R = Ce, La, Nd, Pr, Y; T = Co, Ni) при насиченні воднем сплаву та реалізації фазових переходів під тиском. Всі

такі сплави ізоструктурні, мають кристалічні гратки (1) типу MgSnCu₄ [100, 132, 143, 153, 159, 162]. В теорії використовують спрощуючі наближення: застосовується метод середніх енергій, враховується взаємодія найближчих атомних пар, кристалічна гратка приймається геометрично ідеальною, не враховується кореляція у заповненні атомами їхніх позицій [166–169].

Розглянемо спочатку деякі результати експериментальних досліджень сплавів MgRT₄ у водневому середовищі.

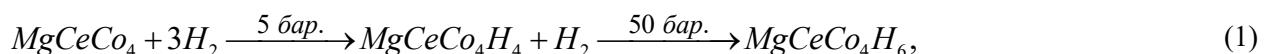
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ІЗОТЕРМИ ТА ІЗОПЛЕТИ

На рис. 1 наведено літературні експериментальні ізотерми та ізоплети гідридів магнієвих інтерметалідів, побудовані в результаті вивчення їхніх Р-Т-с діаграм.

Ізотерма в кристалографії – це лінія на кристалічній діаграмі, яка з'єднує точки, що мають однакову температуру. Ізотерми використовуються для вивчення термічної поведінки кристалів та визначення їхніх термічних властивостей (рис. 1 а–ж).

Ізостери – це лінії на кристалічній діаграмі сплавів, які з'єднують точки, що відповідають одинаковим значенням густини електронів у кристалічній гратці. Вони використовуються для визначення розташування атомів у кристалічній гратці та структури кристала, які залежать від двох змінних або їхніх функцій. В нашому випадку дві змінні багатокомпонентної системи - це тиск «Р» та температура «Т», що і відображені на наших діаграмах (рис. 1) та в розрахунках. В нашому випадку потрійні системи: Mg-Y-Co або Mg-Y-Ni, та чотирискладова система: Mg-Y-Ni-Co.

На рис. 1 а–в видно, що на ізотермах зі зміною тиску проявляються вигини, є два плато, для яких тиск водневого насичення проявляється при концентраціях водню $x \approx 4$ і $x \approx 6$. Це вказує на наявність у системі різних фаз α і β та реалізацію фазового переходу $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Для сплаву з церієм та кобальтом хімічна реакція перебігає за схемою



де позначимо фази

$$\alpha = \text{MgCeCo}_4\text{H}_{\sim 4}, \quad \beta = \text{MgCeCo}_4\text{H}_{\sim 6}. \quad (2)$$

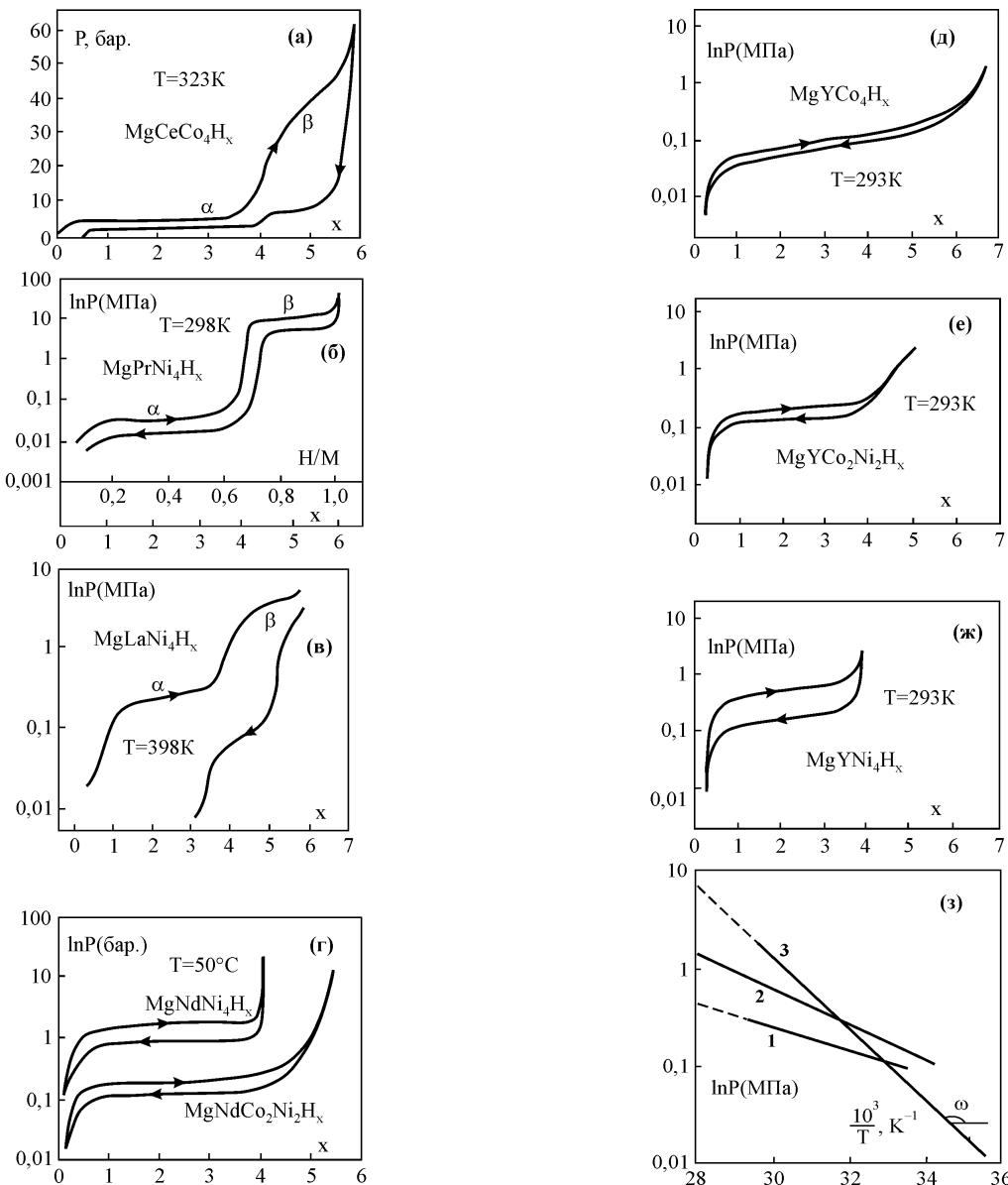


Рис. 1. Експериментальні ізотерми (a–ж), ізоплеті (з) гідридів магнієвих інтерметалідів: (a) $\text{MgCeCo}_4\text{H}_x$, $0 < x \leq 6$ [132, 152, 154]; (б) $\text{MgPrNi}_4\text{H}_x$, $0 < x \leq 6$ [151]; (в) $\text{MgLaNi}_4\text{H}_x$, $0 < x \leq 5,5$ [155]; (г) $\text{MgNdNi}_4\text{H}_x$, $0 < x < 4$; $\text{MgNdCo}_2\text{Ni}_2\text{H}_x$, $0 < x \leq 5,4$ [161]; (д) MgYCo_4H_x , $0 < x \leq 6,6$ [160]; (е) $\text{MgYCo}_2\text{Ni}_2\text{H}_x$, $0 < x \leq 5$ [160]; (ж) MgYNi_4H_x , $0 < x \leq 4$ [160]; (з) $\text{MgCeCo}_4\text{H}_x$, $\text{MgYCo}_2\text{Ni}_2\text{H}_x$, MgYNi_4H_x (прямі 1, 2, 3) [160]

Внаслідок процесів абсорбції-десорбції має місце гістерезисний ефект. Рис. 1 г вказує, що склад системи впливає на гістерезисну петлю: заміна атомів нікелю на атоми кобальту подовжує і звужує її, збільшується концентрація x (від $x \approx 4$ до $x \approx 5,5$) для тисків насищення сплаву воднем

зменшується рівноважний тиск системи (петля гістерези проходить нижче по осі ординат). З рис. 1 д–ж також видно, що поява в сплаві атомів кобальту і збільшення його концентрації призводить до того, що гістерезисний петля реалізується при нижчих тисках, також вона звужується і

подовжується. При цьому тиск насищення для сплаву з нікелем має місце при концентрації водню $x = 4$, а добавка кобальту збільшує концентрацію тиску насищення до $x \approx 5$ і за наявності в сплаві тільки кобальту без нікелю – до концентрації $x = 6.6$.

На рис. 1 з наведені ізоплети для сплавів з кобальтом, нікелем, а також із рівним вмістом кобальту та нікелю. Усі ізоплети відповідають закону Вант Гоффа – лінійної залежності величин $\ln P$ від оберненої температури. По нахилу прямих можна оцінити ентальпію зразка, а, по точці перетину прямих (іхню екстраполяції) з віссю ординат – ентропію. Як видно із рис. 1 з, кут

нахилу ω зменшується ($\text{tg}\omega$ збільшується за абсолютною значенням) з появою в сплаві нікелю і збільшенням його концентрації. Ентропія при цьому також зростає за рахунок наявності нікелю у системі.

Для наочності закономірностей, що проявляються, в Таблиці наведені експериментально встановлені фізичні величини восьми сплавів зі структурою типу MgSnCu_4 . Це параметри граток, їхня відносна зміна при наводнюванні, радіуси атомів Со та Ni, залежність рівноважних тисків ізотерм процесів абсорбції та десорбції, тангенси кута нахилу ізоплету, а також чисельні значення ентальпії та ентропії систем.

Таблиця. Фізичні параметри інтерметалідів [103, 143, 152, 155, 159, 161]

Сплав	$a, \text{\AA}$	$\Delta a/a$	$r_m, \text{\AA}$	$P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}}$	$\text{tg}\omega$	$\frac{\text{кДж}}{\Delta H, \text{ моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\Delta S, \text{ К} \cdot \text{моль}}$
1. MgYCo_4	7.0596	0.55	$r_{\text{Co}} = 1.252$	1.5	-0.32	-27.9	-93.4
2. $\text{MgYCo}_2\text{Ni}_2$	7.0247			1.45	-0.48	-28.8	-101.5
3. MgYNi_4	7.0129						
	7.0147	0.20	$r_{\text{Ni}} = 1.246$	3.2	-0.74	-33.1	-117.6
4. MgCeCo_4	7.501	0.585					
5. MgNdNi_4	7.0947						
	7.1024	0.528					
6. $\text{MgNdCo}_2\text{Ni}_2$	7.1184	0.571					
	7.1681						
7. MgLaNi_4	7.1443						
	7.1794						
	7.1557						
	7.1265					-42.4	-12.68
8. MgPrNi_4	7.1024						
	7.1074					-19.6	-98.2

Являє інтерес розробка статистичної теорії аналізованих сплавів з метою обґрунтування та пояснення спостережуваних експериментально закономірностей у Р-Т-с діаграмі цих систем.

ТЕОРІЯ

Для розв'язання поставлених задач розраховували вільну енергію з використанням відомої формули [167, 169]

$$F = E - kT \ln G - kT_N \ln \lambda, \quad (3)$$

де E – внутрішня конфігураційна енергія, яка визначається сумою енергій парної взаємодії атомів кристала, G – термодинамічна ймовірність розподілу атомів водню за їхніми позиціями, яка розраховується за правилами

комбінаторики, N_H – кількість атомів водню, λ – їхня абсолютно активність, T – температура за шкалою Кельвіна, k – постійна Больцмана. При цьому активність λ залежить від тиску P за формулою

$$\lambda = DP^{1/2}, \quad D = \text{const.} \quad (4)$$

Розрахунок енергії E проводився з урахуванням структури кристала, зображеної на рис. 2.

В елементарній комірці міститься 4 атоми магнію, 4 атоми церію, 16 атомів кобальту (24 атоми металів) та 24 позиції атомів водню, деякі з яких є вакантними. Розташування атомів водню утворює октаедри навколо атомів магнію. Позиції атомів водню у вершинах

октаедрів не еквівалентні, оскільки вони різняться конфігурацією атомів металів навколо них, хоча за кількістю атомів металів, їхнім сортуванням та міжатомними відстанями вони є однаковими. Кожен атом водню оточений п'ятьма атомами металів: один атом Mg, два атоми Ce та два атоми Co. Позиції атомів водню у вершинах октаедрів, що знаходяться у площині з координатами $z = a/4$ та $3a/4$ (таких позицій для кожного октаедра по чотири), оточені атомами церію та кобальту по одному зверху та знизу цих площин. Позиції ж у вершинах октаедра, що знаходяться у площині з координатами $z = 0, a/2$ та a (таких позицій по одній у цих площинах для кожного октаедра), оточені атомами церію та кобальту інакше. Обидва атоми церію потрапляють у ці ж площини, а обидва атоми кобальту знаходяться вище або нижче цих площин. Крім того, вільні атоми водню, знаходяться поміж

зв'язаних атомів водню у названих позиціях, які ми назовемо першого та другого типу, відрізняються. У першій позиції атом водню має по чотири найближчих водневих атома відповідно в позиції типу 1 та 2 на відстані r'_{HH} та шість атомів водню в позиціях типу 1 на відстані r''_{HH} , атом же водню у другій позиції оточений восьми позиціями типу 1 на відстані r'_{HH} та шести позиціями типу 2 на відстані r''_{HH} . У елементарній комірці маємо 16 позицій атомів водню типу 1 та 8 – типу 2. Енергії атомів водню у цих позиціях різні. Зазначимо, що у гідридах інтерметалевих сполук $MgRT_4H_x$ при $x > 6$, як у випадку рис. 1 д, атоми водню заповнюють, крім позицій типу 1 та 2 ще й міжузля кристала, наприклад, середини ребер куба (октаедричні міжузля). Цей випадок у даному розгляді не враховується.

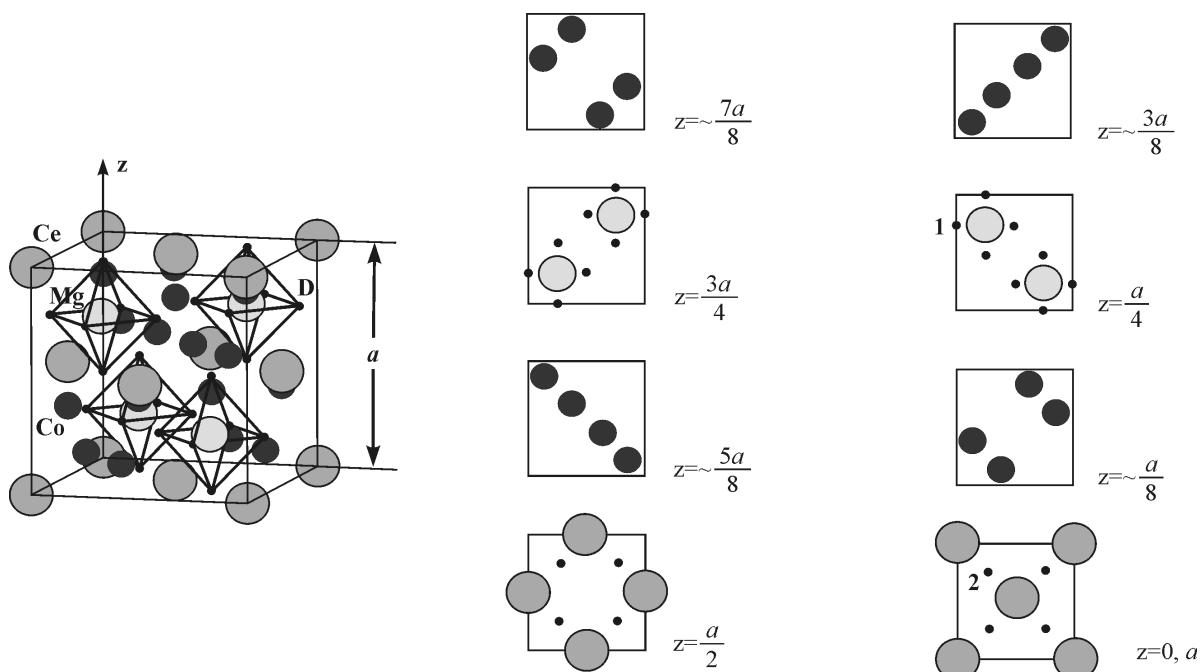


Рис. 2. Кубічна гратка C15b типу MgSnCu₄ кристала MgCeCo₄H₆ у просторовому зображенні (а) [100, 132, 143, 153, 159, 162] і в проекції на планарні площини, перпендикулярні осі z для різних значень координат z . ● ○ ◑ – позиції атомів церію, магнію, кобальту та водню типу 1 і 2

Відстані між парами атомів MgH, CeH, CoH, HH дорівнюють.

$$r_{Mg} = a/4, \quad r_{CeH} \approx a/2\sqrt{2}, \quad r_{CoH} \approx a\sqrt{3}/8, \\ r'_{HH} = a/2\sqrt{2}, \quad r''_{HH} = a/2, \quad (5)$$

де a – параметр гратки, рівний $a = 7.501 \text{ \AA}$ для сплаву MgCeCo₄. Передбачається, що атоми

водню у процесі абсорбції спочатку при малих тисках заповнюють позиції типу 1, утворюється α фаза MgCeCo₄H_x при $0 \leq x \leq 4$ ($0 \leq c \leq \frac{2}{3}$). Коли ці позиції зайняті, то із збільшенням зовнішнього тиску починає заповнюватися атомами водню позиції

типу 2, формується β' фаза $MgCeCo_4H_x$ при $4 \leq x \leq 6$ ($\frac{2}{3} \leq c \leq 1$). Це означає, що у сплаві має місце процес упорядкування атомів водню із зміною тиску.

Введемо позначення:

N – число атомів Mg в кристалі, стільки ж атомів Ce;

$4N$ – число атомів Co;

$6N$ – число всіх атомів металів;

$6N$ – число позицій атомів водню, з яких $N_1 = 4N$ та $N_2 = 2N$ – відповідно числа позицій першого та другого типу;

$$N_1 + N_2 = 6N \quad (6)$$

$v_1 = \frac{2}{3}$, $v_2 = \frac{1}{3}$ – концентрації позицій атомів водню першого та другого типу;

$$v_1 + v_2 = 1, \quad (7)$$

$N_H^{(1)}$, $N_H^{(2)}$ – числа атомів водню в позиціях типу 1 та 2;

$$c_1 = N_H^{(1)} / 6N, \quad c_2 = N_H^{(2)} / 6N, \quad c_1 + c_2 = c \quad (8)$$

концентрації атомів водню у позиціях типу 1; 2 і в кристалі;

$$P_H^{(1)} = N_H^{(1)} / 4N, \quad P_H^{(2)} = N_H^{(2)} / 2N \quad (9)$$

апріорні ймовірності розташування атомів водню в позиціях типу 1 та 2.

Очевидно, що

$$P_H^{(1)} = c_1 / v_1 \quad \text{i} \quad P_H^{(2)} = c_2 / v_2. \quad (10)$$

Ймовірності $P_H^{(1)}$, $P_H^{(2)}$ задовільняють рівності

$$v_1 P_H^{(1)} + v_2 P_H^{(2)} = c. \quad (11)$$

Введемо параметр порядку розміщення атомів водню в позиціях 1 і 2

$$\delta = P_H^{(1)} - P_H^{(2)}. \quad (12)$$

З (11) та (12) знаходимо залежність ймовірностей $P_H^{(1)}$, $P_H^{(2)}$ від параметра порядку та концентрації водню

$$P_H^{(1)} = c + v_2 \delta, \quad P_H^{(2)} = c - v_1 \delta. \quad (13)$$

Знайдемо максимально можливе значення параметра порядку δ_m . Якщо $c \leq v_1$, порядок буде максимальним за відсутності атомів водню в позиціях типу 2, тобто при $P_H^{(2)} = 0$, а при $c \geq v_1$ максимальний порядок реалізується, якщо всі позиції типу 1 будуть зайняті атомами водню і частина атомів водню потрапить до позиції типу 2, тобто при $P_H^{(1)} = 1$. З рівностей

$$P_H^{(1)} = c + v_2 \delta_m = 1, \quad P_H^{(2)} = c - v_1 \delta_m = 0 \quad (14)$$

знаходимо

$$\delta_m = \begin{cases} c / v_1 & \text{при } c \leq v_1 \\ (1-c) / v_2 & \text{при } c \geq v_1. \end{cases} \quad (15)$$

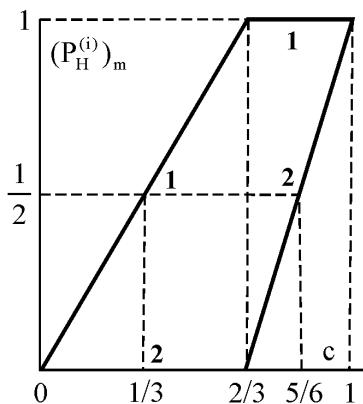
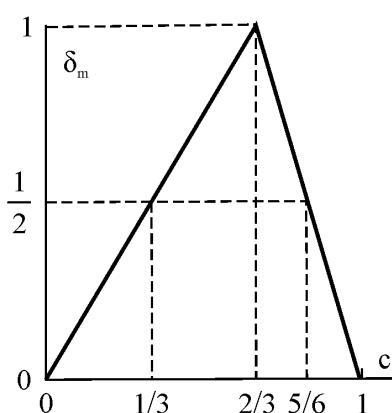


Рис. 3. Графіки концентраційної залежності максимальних значень параметра порядку δ_m та апріорних ймовірностей $(P_H^{(i)})_m$ ($i = 1, 2$) у розміщенні атомів водню за їхніми позиціями першого та другого типу (прямі 1 та 2)

На рис. 3 наведені графіки залежностей $\delta_m = \delta_m(c)$ та $P_H^{(1)} = P_H^{(1)}(c)$, $P_H^{(2)} = P_H^{(2)}(c)$, які є прямими зі зломами при $c = v_1$.

Конфігураційна енергія розраховується за формулою

$$E = E_o + N_{MgH} u_{MgH} + N_{CeH} u_{CeH} + N_{CoH} u_{CoH} + N_{HH}^{(1)} u'_{HH} + N_{HH}^{(2)} u''_{HH}, \quad (16)$$

де E_o – доданок енергії E , що включає енергії взаємодії тільки пар атомів металів, і незалежний від концентрації водню,

$$\begin{aligned} N_{MgH} &= 2N\left(2P_H^{(1)} + P_H^{(2)}\right) = 6N(c_1 + c_2) = 6Nc, \\ N_{CeH} &= 4N\left(2P_H^{(1)} + P_H^{(2)}\right) = 12N(c_1 + c_2) = 12Nc, \\ N_{CoH} &= 4N\left(2P_H^{(1)} + P_H^{(2)}\right) = 12N(c_1 + c_2) = 12Nc, \\ N_{HH}^{(1)} &= 8NP_H^{(1)}\left(P_H^{(1)} + 2P_H^{(2)}\right) = 72N\left(\frac{1}{4}c_1^2 + c_1c_2\right) = 24N\left(c^2 - \frac{1}{9}\delta^2\right), \\ N_{HH}^{(2)} &= 6N\left(2P_H^{(1)^2} + 2P_H^{(2)^2}\right) = 54N\left(\frac{1}{2}c_1^2 + c_2^2\right) = 18N\left(c^2 + \frac{2}{9}\delta^2\right). \end{aligned} \quad (17)$$

Підставляючи ці числа у формулу (16), можна визначити енергію E або через ймовірності $P_H^{(1)}$, $P_H^{(2)}$, або через концентрації c_1 , c_2 , або через концентрацію c та параметр порядку δ . В цих випадках отримуємо:

$$\begin{aligned} E &= E_o + 2N\left\{\left(2P_H^{(1)} + P_H^{(2)}\right)\left[u_{MgH} + 2(u_{CeH} + u_{CoH})\right] + 4P_H^{(1)}\left(P_H^{(1)} + 2P_H^{(2)}\right)u'_{HH} + 3\left(2P_H^{(1)^2} + P_H^{(2)^2}\right)u''_{HH}\right\} = \\ &= E_o + 6NU_{MH}(c_1 + c_2) + 18N\left[4\left(\frac{1}{4}c_1^2 + c_1c_2\right)u'_{HH} + 3\left(\frac{1}{2}c_1^2 + c_2^2\right)u''_{HH}\right] = \\ &= E_o + 6NU_{MH}c + 6N\left[4\left(c^2 - \frac{1}{9}\delta^2\right)u'_{HH} + 3\left(c^2 + \frac{2}{9}\delta^2\right)u''_{HH}\right], \end{aligned} \quad (18)$$

де

$$U_{MH} = u_{Mg} + 2u_{CeH} + 2u_{CoH}. \quad (19)$$

Термодинамічна ймовірність G визначається формулою

$$G = \frac{(4N)!}{N_H^{(1)}!(4N - N_H^{(1)})!} \cdot \frac{(2N)!}{N_H^{(2)}!(2N - N_H^{(2)})!}. \quad (20)$$

N_{MgH} , N_{CeH} , N_{CoH} , $N_{HH}^{(1)}$, $N_{HH}^{(2)}$ – числа зазначених найближчих атомних пар (для водневих пар НН таких два для двох відстаней (9)), які множаться на енергії взаємодії цих пар.

Відповідно до структури кристала (рис. 2) числа атомних пар, виражених через ймовірності (9) або через параметр порядку та концентрації водню (13), дорівнюють

З урахуванням формули Стірлінга $\ln X! = X(\ln X - 1)$, яка є справедливою для великих чисел X , знаходимо натуральний логарифм ймовірності G , який також записуємо або через апріорні ймовірності, або через концентрацію c_1, c_2 , або через величини c і δ

$$\begin{aligned} \ln G &= 4N \ln 4N - N_H^{(1)} \ln N_H^{(1)} - (4N - N_H^{(1)}) \ln (4N - N_H^{(1)}) + \\ &+ 2N \ln 2N - N_H^{(2)} \ln N_H^{(2)} - (2N - N_H^{(2)}) \ln (2N - N_H^{(2)}) = \\ &= -4N \left[P_H^{(1)} \ln P_H^{(1)} + (1 - P_H^{(1)}) \ln (1 - P_H^{(1)}) \right] - 2N \left[P_H^{(2)} \ln P_H^{(2)} + (1 - P_H^{(2)}) \ln (1 - P_H^{(2)}) \right] = \\ &= -6N \left[c_1 \ln \frac{c_1}{\nu_1} + (\nu_1 - c_1) \ln \frac{\nu_1 - c_1}{\nu_1} + c_2 \ln \frac{c_2}{\nu_2} + (\nu_2 - c_2) \ln \frac{\nu_2 - c_2}{\nu_2} \right] = \\ &= -4N \left[\left(c + \frac{1}{3}\delta \right) \ln \left(c + \frac{1}{3}\delta \right) + \left(1 - c - \frac{1}{3}\delta \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{3}\delta \right) \right] - \\ &- 2N \left[\left(c - \frac{2}{3}\delta \right) \ln \left(c - \frac{2}{3}\delta \right) + \left(1 - c + \frac{2}{3}\delta \right) \ln \left(1 - c + \frac{2}{3}\delta \right) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

З'ясуємо залежність рівноважного значення параметра порядку від температури та тиску. Для цього випишемо вільну енергію відповідно до формули (3), виражену через концентрацію c та параметр порядку δ . Підставляючи в (3) співвідношення (18) та (21), знаходимо

$$\begin{aligned} F &= E_o + 6NU_{MH}c + 6N \left[4 \left(c^2 - \frac{1}{9}\delta^2 \right) u'_{HH} + 3 \left(c^2 + \frac{2}{9}\delta^2 \right) u''_{HH} \right] + \\ &+ 4kTN \left[\left(c + \frac{1}{3}\delta \right) \ln \left(1 + \frac{1}{3}\delta \right) + \left(1 - c - \frac{1}{3}\delta \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{3}\delta \right) \right] + \\ &+ 2kTN \left[\left(c - \frac{2}{3}\delta \right) \ln \left(c - \frac{2}{3}\delta \right) + \left(1 - c + \frac{2}{3}\delta \right) \ln \left(1 - c + \frac{2}{3}\delta \right) \right] - \\ &- 6kTNc \ln DP^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Мінімізуючи вільну енергію за параметром порядку, з умови $\partial F / \partial \delta = 0$ знаходимо при $D = 1$ рівняння термодинамічної рівноваги кристала у вигляді

$$\frac{9}{4}c \ln P = \ln \frac{\left(c + \frac{1}{3}\delta \right) \left(1 - c + \frac{2}{3}\delta \right)}{\left(c - \frac{2}{3}\delta \right) \left(1 - c - \frac{1}{3}\delta \right)} + \frac{U_{HH}}{kT} \delta, \quad (23)$$

де позначено

$$U_{HH} = 2(3u''_{HH} - 2u'_{HH}). \quad (24)$$

Отримане рівняння визначає рівноважне значення параметра порядку залежно від температури та тиску.

Рівняння (23) узгоджується з експериментальним законом Вант Гоффа

$$\ln P = \frac{1}{T} \left(\frac{-\Delta H}{R} \right) + \frac{\Delta S}{R}, \quad (25)$$

де R – газова постійна, ΔH – ентальпія, ΔS – ентропія.

З формул (23) та (25) випливає лінійна залежність величини $\ln P$ від оберненої температури. Як бачимо з порівняння цих формул, обидві величини ΔH і ΔS залежать від концентрації c і параметра порядку δ . Нахил прямої та її перетин з віссю ординат визначають відповідно ентальпію (тепловміст) та ентропію. При цьому ентальпія залежить від енергії U_{HH} .

На рис. 4 наведено графіки ізоплет, побудовані за формулою (23). Графіки побудовані з урахуванням складу кристалів $MgYCo_4$, $MgYCo_2Ni_2$, $MgYNi_4$ згідно з експериментальними ізотермами рис. 1 б–г. Для якісного порівняння рис. 1 д та рис. 4 ми взяли для всіх кристалів $\delta = \delta_m$ та

$$c = 0.9 (x \approx 5.8); U_{HH} = -0.6 \text{ eB}$$

у випадку $MgYCo_4$,

5

$$c = \frac{5}{6} (x \approx 4.4); U_{HH} = -0.8 \text{ eB} \quad (26)$$

у випадку $MgYCo_2Ni_2$,

2

$$c = \frac{2}{3} (x = 4); U_{HH} = -1 \text{ eB}$$

у випадку $MgYNi_4$.

Енергії U_{HH} взяті зростаючими від випадку першого до третього відповідно до зменшення параметра гратки a сплавів 1, 2, 3 (послабленням та зменшенням енергій взаємодії пар HH) та збільшенням за абсолютною значенням ентальпії (див. Таблицю). Як бачимо, маємо якісну відповідність рис. 1 з та рис. 4.

Параметр порядку δ , згідно (23), залежить від температури та тиску. Характер цих залежностей показаний на рис. 5. Розглянуто окремі випадки $c = \frac{1}{3}$ та $\frac{2}{3}$, коли рівняння (23) набуває вигляду

$$\frac{3}{4} \ln P = \ln \frac{(1+\delta)^2}{(1-2\delta)\left(1-\frac{1}{2}\delta\right)} + \frac{U_{HH}}{kT} \delta \text{ при } c = \frac{1}{3}, \quad (27)$$

$$\frac{3}{2} \ln P = \ln \frac{(1+2\delta)\left(1+\frac{1}{2}\delta\right)}{(1-\delta)^2} + \frac{U_{HH}}{kT} \delta \text{ при } c = \frac{2}{3}. \quad (28)$$

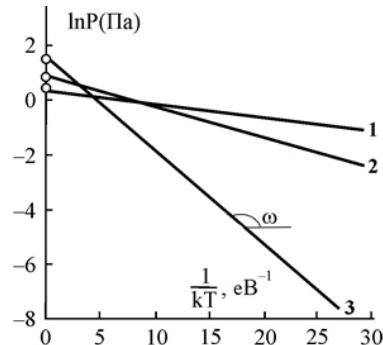


Рис. 4. Ізоплети розчинності водню в інтерметалідах $MgYCo_4$, $MgYCo_2Ni_2$, $MgYNi_4$ (прямі 1, 2, 3), побудовані за формулою (23) для $\delta = \frac{1}{2}\delta_m$ і (1) $c = 0.9$, $U_{HH} = -0.6 \text{ eB}$, (2) $c = \frac{5}{6}$, $U_{HH} = -0.8 \text{ eB}$, (3) $c = \frac{2}{3}$, $U_{HH} = -1 \text{ eB}$

Задаючи значення величини δ в інтервалі $[0; 1]$ при постійному тиску знаходили температуру, або при постійній температурі знаходили тиск.

Як бачимо з рис. 5, підвищення температури та зменшення концентрації водню зменшує порядок у розподілі атомів водню за їхніми позиціями, а підвищення тиску збільшує порядок δ і це збільшення тим більше, чим більше концентрація c до значення $v_1 = 2/3$.

Підвищення температури руйнує порядок і вище певної температури упорядкування T_o порядок зникає ($\delta = 0$).

Тиск же сприяє явищу упорядкування, яке виникає при значенні тиску, більшому за деяке значення P_o . Якщо $\ln P < \ln P_o$, порядок відсутній ($\delta = 0$). При цьому чим більше концентрація водню відрізняється від значення $c = v_1$, тим більшим буде тиск упорядкування P_o . У випадку рис. 5 δ маємо

$$\ln P_o = 0.75 \text{ при } \delta \ll 1, c = \frac{2}{3} \quad (29)$$

$$\text{та } \ln P_o = 1.5 \text{ при } \delta \ll 1, c = \frac{1}{3}.$$

З рівняння (23) можна визначити залежність температури упорядкування від концентрації водню. Для цього передусім в рівнянні (23) треба розкласти натуральний логарифм в ряд за малою величиною $\delta \ll 1$, і

в отриманому виразі покласти $\delta = 0$. В результаті отримуємо

$$kT_o = -c(1-c)U_{HH}. \quad (30)$$

На рис. 6 наведено графік залежності $T_o = T_o(c)$. Отримали параболічну залежність $T_o(c)$, що визначає зменшення температури упорядкування як при малих концентраціях

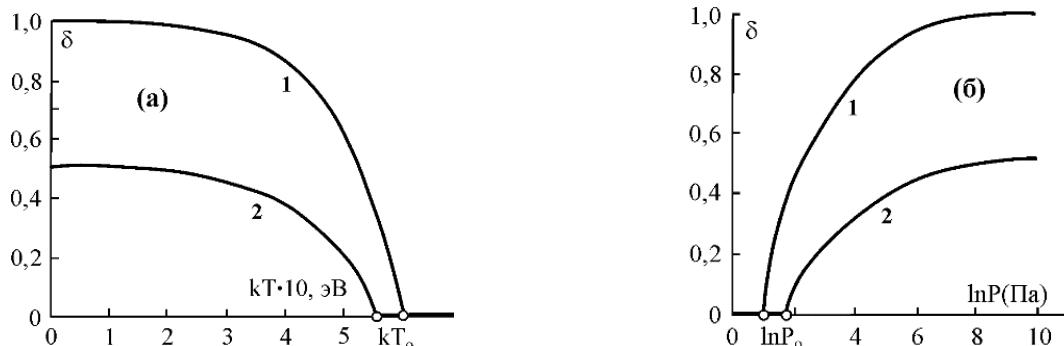


Рис. 5. Графіки рівноважного значення параметра порядку заповнення атомами водню їх позицій залежно від температури (a) і тиску (б), побудовані за формулами (23) для концентрацій $c = \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ (криві 1, 2) та енергії $U_{HH} = -2.5$ еВ (a) та $U_{HH}/kT = -1.08$ (б). Кругами на осі абсцис в (a) відзначені температури упорядкування T_o , в (б) – тиск упорядкування P_o

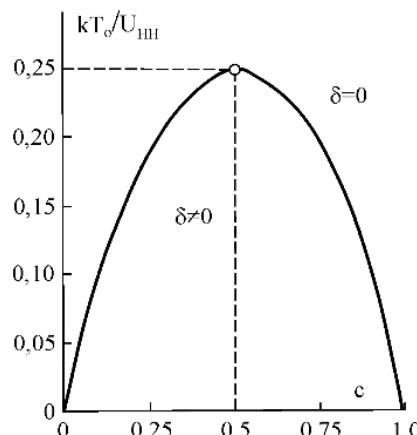
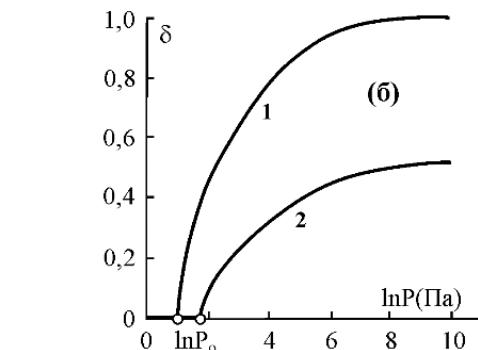


Рис. 6. Розрахунковий графік концентраційної залежності температури упорядкування атомів водню в інтерметаліді $MgCeCo_4H_x$, побудований за формулою (30)

Знаючи енергію E (18) (або перший доданок формулі (22)), можна оцінити конфігураційну теплоємність

$$C = \frac{\partial e}{\partial T} = \frac{\partial e}{\partial T} \cdot \frac{d\delta}{dT} = \frac{4}{3} U_{HH} \delta \frac{d\delta}{dT}, \quad (31)$$

водню, так і при майже повному заповненні атомами водню їхніх позицій, тобто у випадку, коли тільки починає формуватись α -фаза $MgCeCo_4H_x$ (x є малим) і коли β' -фаза близька до насичення воднем ($x > 6$). Нижче параболи порядок існує δ_{70} , вище – він дорівнює нулю.



де $e = E/N$.

Похідну $\frac{d\delta}{dT}$ знаходимо, диференціючи співвідношення (23). В окремому випадку $c = \frac{2}{3}$ отримуємо

$$\frac{d\delta}{dT} = -k \ln \frac{(1+2\delta)\left(1+\frac{1}{2}\delta\right)}{(1-\delta)^2} \sqrt{\left[U_{HH} + kT \left(\frac{2}{1-\delta} + \frac{2}{1+2\delta} + \frac{1/2}{1+\frac{1}{2}\delta} \right) \right]}. \quad (32)$$

З урахуванням співвідношень (27) і (32) формула (31) для теплоємності набуває вигляду

$$\frac{C}{k} = \frac{4}{3} \cdot \frac{U_{HH}}{kT} \delta^2 \sqrt{\left[1 + \frac{kT}{U_{HH}} \left(\frac{2}{1-\delta} + \frac{2}{1+2\delta} + \frac{1/2}{1+\frac{1}{2}\delta} \right) \right]}. \quad (33)$$

На рис. 7 наведено графік, побудований з точністю до постійного множника за формулою (33), що характеризує зміну конфігураційної теплоємності зі зростанням температури. Спочатку маємо плавне незначне збільшення теплоємності, яке далі зі зростанням температури змінюється на різке збільшення. Варто відзначити, що в роботі [159] навпаки, показано спочатку різке, потім слабке збільшення теплоємності (загальної з урахуванням фононного доданку) кристалів MgYX₄ (X = Ni, Co, Cu) зі зростанням температури. Уточнимо, що ми оцінювали конфігураційну теплоємність, обумовлену наявністю порядку в розподілі атомів водню за їхніми позиціями. При відсутності порядку

вище температури упорядкування Т₀ конфігураційна теплоємність різко зменшується до нуля. При повному порядку, коли δ = 1, конфігураційна теплоємність також дорівнює нулю, як показано на рис. 7 б.

Побудову ізотерм водневої абсорбції–десорбції проведемо для кристалу MgCeCo₄, в якому виявлено фазовий перехід α → β'. Ілюстрований рис. 1 а характеризується наявністю вигинів внаслідок, як згадувалося вище, процесу упорядкування атомів водню. Зручно переписати вільну енергію, виразивши її через концентрації c₁, c₂, використовуючи відповідні формулі (18), (21).

$$F = E_o + 6NU_{MH}(c_1 + c_2) + 18N \left[4 \left(\frac{1}{4} c_1^2 + c_1 c_2 \right) u'_{HH} + 3 \left(\frac{1}{2} c_1^2 + c_2^2 \right) u''_{MH} \right] + \\ + 6kTN \left[c_1 \ln \frac{c_1}{v_1} + (v_1 - c_1) \ln (v_1 - c_1) + c_2 \ln \frac{c_2}{v_2} + (v_2 - c_2) \ln \frac{v_2 - c_2}{v_2} \right] - \\ - 6kTN(c_1 + c_2) \ln DP^{1/2}. \quad (34)$$

Похідні від вільної енергії за концентраціями c₁, c₂ дорівнюють до нуля ∂F/∂c₁ = 0, ∂F/∂c₂ = 0, отримуючи співвідношення

$$\ln \frac{c_1}{v_1 - c_1} = - \frac{U_{MH} + U'(c_1 + 2c_2) + \frac{1}{2} U'' c_1}{kT} + \ln DP^{1/2}, \quad (35)$$

$$\ln \frac{c_2}{v_2 - c_2} = - \frac{U_{MH} + 2U'c_1 + U''c_2}{kT} + \ln DP^{1/2}, \quad (36)$$

де U' = 6u'_{HH}, U'' = 18u''_{HH}. (37)

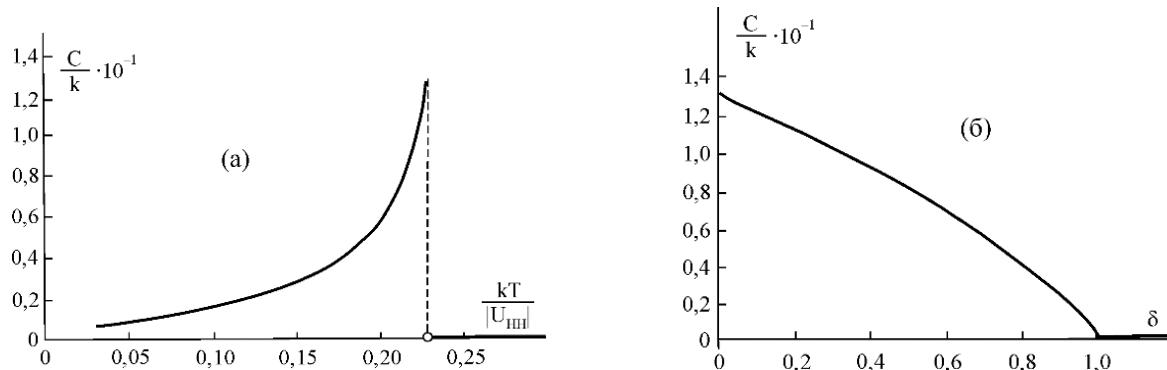


Рис. 7. Розрахункові графіки конфігураційної теплоємності кристала структури типу $MgSnCu_4H_x$, побудовані за формулою (33) для концентрації $c = 2/3$ ($x = 4$), залежно від температури (a) і параметра порядку (δ). Круг на осі абсцис відповідає температурі впорядкування

Перепишемо формулі (35), (36) при $D = 1$ відповідно для α и β фаз:

для α фази

$$\ln \frac{c_1}{\nu_1 - c_1} + \frac{U_{MH} + \left(U' + \frac{1}{2}U''\right)c_1}{kT} = \ln P^{1/2}$$

при $0 \leq c_1 \leq \frac{2}{3}$, $c_2 = 0$; (38)

для β фази

$$\ln \frac{c_2}{\nu_2 - c_2} + \frac{U_{MH} + \frac{4}{3}U' + U''c_2}{kT} = \ln P^{1/2}$$

при $c_1 = \frac{2}{3}$, $0 \leq c_2 \leq \frac{1}{3}$. (39)

Зі співвідношень (38), (39) можна з'ясувати, чи можливий прояв гістерезисного ефекту, який має місце за наявності екстремумів на кривій залежності величини $\ln P$ від концентрації, відповідно, c_1 , c_2 . Для цього прирівнюємо нулью похідні $\frac{d}{dc_1}(\ln P) = 0$, $\frac{d}{dc_2}(\ln P) = 0$. З цих умов знаходимо рівняння

$$c_1^2 - \nu_1 c_1 - \nu_1 \frac{kT}{\left(U' + \frac{1}{2}U''\right)} = 0 \text{ для фази } \alpha, \quad (40)$$

$$c_2^2 - \nu_2 c_2 - \nu_2 \frac{kT}{U''} = 0 \text{ для фази } \beta, \quad (41)$$

рішення яких визначають концентрації екстремальних точок. Знаходимо

$$c_1 = \frac{\nu_1}{2} \pm \sqrt{\frac{\nu_1^2}{4} + \nu_1 \frac{kT}{\left(U' + \frac{1}{2}U''\right)}} = \begin{cases} 1/6 & \text{для } \alpha \text{ фази,} \\ 1/2 & \end{cases} \quad (42)$$

$$c_2 = \frac{\nu_2}{2} \pm \sqrt{\frac{\nu_2^2}{4} + \nu_2 \frac{kT}{U''}} \text{ — корені, уявні для } \beta \text{ фаз,} \quad (43)$$

$$\text{при } \frac{U'}{kT} = -7, \quad \frac{U''}{kT} = -2.$$

Задаючи в цих формулах (38), (39) концентрації $0 \leq c_1 \leq \frac{2}{3}$ и $0 \leq c_2 \leq \frac{1}{3}$, при заданих енергіях (44), знаходимо величину $\ln P$.

На рис. 8 зображена ізотерма абсорбції-десорбції водню в кристалі $MgCeCo_4H_x$ з урахуванням фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta'$ (враховано зменшення енергії U'' порівняно з U' за рахунок збільшення відстані $r''_{HH} = 0.5a$ порівняно з $r'_{HH} = 0.35a$).

Як бачимо, в α -фазі спостерігається ефект гістерезису, а в β' -фазі він відсутній. При значенні тиску, який відповідає фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta'$ $P_{\alpha\beta}$ існує злам, який експериментально проявляється у вигляді

вигину на рис. 1 а–в. Характер залежності $\ln P$ від концентрації водню c на рис. 1 та рис. 8 якісно співпадає.

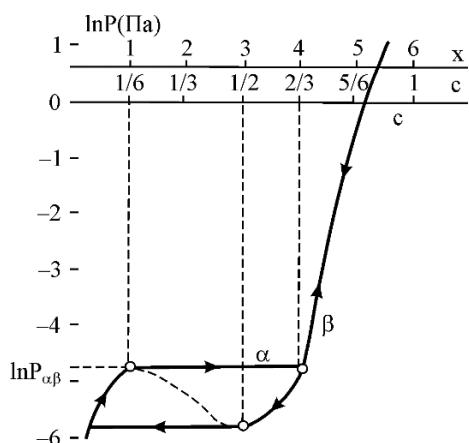


Рис. 8. Розрахунковий графік ізотерми водневої абсорбції-десорбції кристала $MgCeCo_4H_x$ при реалізації фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$, побудований без урахування постійного доданку за формулами (38), (39) для енергій $U_{\text{HF}}/kT = 2.6$; $U'/kT = -7$; $U''/kT = -2$. Пунктирна частина кривої відповідає нерівноважному стану. Кругами відзначені екстремальні точки кривої та точка фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta'$

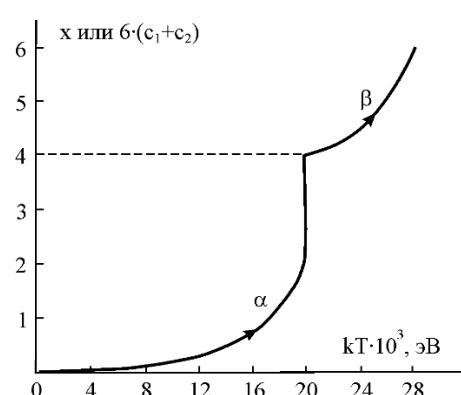


Рис. 9. Розрахунковий графік температурної залежності розчинності водню у фазах α , β кристала $MgCeCo_4$ побудований за формулами (38), (39) при $\lambda = 1$ та значеннях енергій в eV , рівних: для α фази $U_{\text{MH}} = 0,042$, $U' + \frac{1}{2}U'' = -0,011$; для β фази $U_{\text{MH}} + \frac{4}{3}U' = 0,053$, $U'' = -0,032$

Характер залежності розчинності водню в кристалі від температури може бути встановлений з використанням формул (38),

(39). На рис. 9 наведено розрахунковий графік цієї залежності. Як бачимо, зі збільшенням температури спочатку відбувається слабке заповнення позицій у фазах воднем, потім спостерігається різкий ріст концентрації водню і стрибок з згином, і при $c = \frac{2}{3}(x = 4)$, коли всі позиції типу 1 заповнені, спостерігається різкий стрибок зі зломом, після якого зі зростанням температури починають заповнюватися позиції типу 2, і розчинність водню спочатку збільшується слабо, потім більш різко, досягаючи значення $x = 6$. Якщо в експериментальному дослідженні розчинності водню спостерігається стрибок, це підтверджує реальність фазового переходу.

ВИСНОВОК

Основні результати:

- Задані припущенням до врахування експериментальних даних концентраційні залежності максимальних значень параметра порядку (δ_m) та апріорних ймовірностей ($I = 1,2$) у розміщенні атомів водню за їхніми позиціями першого та другого типу.
- Розглянуто розчинність водню в інтерметалідах $(MgYCo_4, MgYCo_2Ni_2, MgYNi_4)$.
- Графічно зображене рівноважне значення параметра порядку при впровадженні атомів водню залежності від температури та тиску.
- Побудований графік концентраційної залежності температури впорядкування атомів водню в інтерметаліді $MgCeCo_4H_x$.
- Побудовані графіки конфігураційної теплоємності кристала структури типу $MgSnCu_4H_x$ з урахуванням температури та параметра порядку.
- Побудований графік ізотерми водневої абсорбції-десорбції кристала $MgCeCo_4H_x$ при реалізації фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$ з урахуванням нерівноважного стану.
- Побудований графік температурної залежності розчинності водню у фазах α , β для кристалу $MgCeCo_4$.
- Зведені в таблицю фізичні параметри інтерметалідів.

На основі молекулярно-кінетичних уявлень розроблено теорію магнієвих кристалів з складною кубічною структурою C15b типу $MgSnCu_4$ складу $MgRT_4H_x$ ($R = Ce, La, Nd, Pr, Y, T = Co, Ni$, $0 \leq x \leq 6$). Вивчаються

водневосорбційні властивості гідроінтерметаліду $MgCeCo_4H_x$, в якому при наводнюванні під тиском формуються дві α і β фази з $0 \leq x \leq 4$ і $4 \leq x \leq 6$ відповідно, ймовірно, за рахунок упорядкування в розподілі атомів водню по їхніх позиціях. Розраховано вільну енергію, встановлено її залежність від температури, тиску, концентрації водню, параметра порядку та енергетичних констант. Отримано рівняння термодинамічної рівноваги, що визначає параметр порядку в залежності від концентрації водню, температури, тиску, побудовано графіки цих залежностей. Знайдено залежність температури упорядкування від концентрації водню. Вивчено ізотерми, ізоплети водородної абсорбції-десорбції в α і β' фазах, які узгоджуються з експериментальним законом Вант Гоффа. Передбачено залежність ентальпії та ентропії кристала від концентрації водню та параметра порядку. Встановлено можливість прояву гістерезисного ефекту. Розраховано розчинність водню в залежності від температури. На графіку цієї залежності

спостерігається різкий стрібок або злам при температурі фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$. Оцінено конфігураційну теплоємність. Проводиться співставлення розрахункових ізотерм та ізоплет з експериментальними.

Ми сподіваємося, що отримані результати розрахунків допоможуть експериментаторам підібрати температуру, тиск, склад сплаву, атомний порядок (режим термообробки) та розробити оптимальні умови розчинності та вилучення водню з системи.

Інтерпретація результатів розрахунків може бути уточнена, якщо стануть відомими з незалежних експериментів енергетичні константи, які у даному дослідженні є параметрами теорії.

Робота виконана за часткової підтримки Національного фонду досліджень України в межах проекту 2020.02/0301 "Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики".

New magnesium intermetallic compounds are promising, reliable, reversible hydrogen accumulators

Z.A. Matysina, An.D. Zolotarenko, Ol.D. Zolotarenko, N.A. Shvachko, N.Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D.V. Schur, M.T. Gabdullin, Yu.I. Zhirkov, E.P. Rudakova, Yu.O. Tarasenko, A.D. Zolotarenko, M.V. Chymbai, O.O. Havryliuk

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine

3 Krzhizhanovskogo Str., Kyiv, 03142, Ukraine, A.D.Zolotarenko@gmail.com

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

Kyiv National University of Construction and Architecture

31 Povitrofloskyi Ave., Kyiv, 03037, Ukraine

Kazakhstan-British Technical University

59 Tole bi Str., Almaty, 050000, Kazakhstan

Al-Farabi Kazakh National University

71 Al-Farabi, Almaty, 050040, Kazakhstan

The Institute of Applied Physics of National Academy of Sciences of Ukraine

58 Petropavlivska Str., Sumy, 40000, Ukraine

The proposed work considers: hydrogen sorption properties of systems of magnesium intermetallic compounds with a complex cubic structure C15b, as promising, reliable, reversible hydrogen accumulators. Considered thermal processes. A statistical theory is proposed for the cubic structure C15b of composition $MgRT_4H_x$, where R = Ce, La, Nd, Pr, Y; T = Co, Ni; $0 \leq x \leq 6$ at phase transitions in the process of hydrogenation, taking into account pressure. The concentration dependences of the maximum values of the order parameter and a priori probabilities are established. Hydrogen solubility isopleths and isotherms are calculated and considered, and a graphical concentration dependence of the hydrogen atom ordering temperature in MgCeCo₄-type crystals is created.

The order-disorder transition is considered with allowance for temperature, and the process of absorption-desorption of hydrogen by the C15b structure is also studied. The equation of thermodynamic equilibrium with the calculation of free energy is derived. And also considered the graphical dependence of the value of the order parameter on temperature and pressure. The temperature dependence of hydrogen solubility in the α , β phases for the $MgCeCo_4$ crystal is considered. The configurational heat capacity of a crystal of the $MgSnCu_4H_x$ type structure has been studied, taking into account the temperature and the order parameter.

A graph of hydrogen absorption-desorption of the $MgCeCo_4H_x$ crystal has been constructed. A comparative analysis of the experimental and practical results of the absorption-desorption of hydrogen by the working fluid of the composition $MgRT_4H_x$ has been carried out.

Keywords: magnesium intermetallics, C15b structure, hydrogen, alloys, solubility, statistical theory, isopleths, isotherms, order-disorder, absorption-desorption, magnesium (Mg)

ЛІТЕРАТУРА

1. Baglyuk G.A., Ivashyn O.M., Stasyuk O.O., Savakin D.G. Sintered metals and alloys: The effect of charge component composition on the structure and properties of titanium matrix sintered composites with high-modulus compounds // Powder Metall. Met. Ceram. – 2017. – V. 56, N 1–2. – P. 59–68.
2. Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P. et al. Powder metallurgy production of Ti – 5.4 wt. % Si Alloy. II. Structure and Strength of the Sintered Material // Powder Metall. Met. Ceram. – 2014. – V. 52, N 9–10. – P. 539–544.
3. Abdullin K.A., Gabdullin M.T., Gritsenko L.V. et al. Electrical, optical, and photoluminescence properties of ZnO films subjected to thermal annealing and treatment in hydrogen plasma // Semiconductors. – 2016. – V. 50, N 8. – P. 1010–1014.
4. Baglyuk G.A., Sosnovskii L.A., Vol'fman V.I. Effect of carbon content on the properties of sintered steels doped with manganese and copper // Powder Metall. Met. Ceram. – 2011. – V. 50, N 3–4. – P. 189–193.
5. Matvienko Y., Rud A., Polishchuk S. et al. Effect of graphite additives on solid-state reactions in eutectic Al–Cu powder mixtures during high-energy ball milling // Appl. Nanosci. – 2020. – V. 10, N 8. – P. 2803–2811.
6. Baglyuk G.A., Tolochin A.I., Tolochina A.V. et al. Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy // Powder Metall. Met. Ceram. – 2016. – V. 55, N 5–6. – P. 297–305.
7. Havryliuk O.O., Semchuk O.Y. Formation of periodic structures on the solid surface under laser irradiation // Ukr. J. Phys. – 2017. – V. 62, N 1. – P. 20–32.
8. Khomenko E.V., Baglyuk G.A., Minakova R.V. Effect of deformation processing on the properties of Cu-50 % Cr composite // Powder Metall. Met. Ceram. – 2009. – V. 48, N 3–4. – P. 211–215.
9. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zabrodina I.K. et al. Measuring the changes in copper nanopowder conductivity during heating as a method for diagnosing its thermal stability // Key Eng. Mater. – 2018. – V. 769. – P. 146–151.
10. Sizonenko O.N., Baglyuk G.A., Taftai E.I. et al. Dispersion and carburization of titanium powders by electric discharge // Powder Metall. Met. Ceram. – 2013. – V. 52, N 5–6. – P. 247–253.
11. Baglyuk G.A., Napara-Volgina S.G., Vol'fman V.I. et al. Thermal synthesis of Fe-B 4C powder master alloys // Powder Metall. Met. Ceram. – 2009. – V. 48, N 7–8. – P. 381–383.
12. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M. et al. Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica // J. Non-Cryst. Solids. – 2018. – V. 500. – P. 351–358.
13. Brodnikovska I., Khomenkova L., Korsunskaya N. et al. The investigation of 10Sc1CeSZ structure transformation and ionic conductivity // Materials Today: Proceedings. – 2022. – V.50, N 1. – P. 487–491.
14. Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O. Width of the surface plasmon resonance line in spherical metal nanoparticles // Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. – 2020. – V. 23, N 3. – P. 308–315.
15. Baglyuk G.A., Terekhov V.N., Ternovoi Y.F. Structure and properties of powder austenitic die steels // Powder Metall. Met. Ceram. – 2006. – V. 45, N 7–8. – P. 317–320.
16. Brodnikovska I., Korsunskaya N., Khomenkova L. et al. Grains, grain boundaries and total ionic conductivity of 10Sc1CeSZ and 8YSZ solid electrolytes affected by crystalline structure and dopant content // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V. 6, N 2. – P. 79–85.
17. Nastasiienko N., Palianytsia B., Kartel M. et al. Thermal transformation of caffeic acid on the nanoceria surface studied by temperature programmed desorption mass-spectrometry, thermogravimetric analysis and ft-ir spectroscopy // Colloids and Interfaces. – 2019. – V. 3, N 1. – P. 34.

18. Tolochyn O.I., Baglyuk G.A., Tolochyna O.V. et al. Structure and Physicomechanical Properties of the Fe₃Al Intermetallic Compound Obtained by Impact Hot Compaction // Mater. Sci. – 2021. – V. 56, N 4. – P. 499–508.
19. Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O. The Kinetic Theory of the Width of Surface Plasmon Resonance Line in Metal Nanoparticles // Springer Proceedings in Physics. – 2021. – V. 264. – P. 3–10.
20. Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P. et al. Powder metallurgy production of Ti–5.4 wt. % Si alloy. I. Simulating the formation of powder particles by centrifugal atomization // Powder Metall. Met. Ceram. – 2013. – V. 52. – P. 409–416.
21. Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O. Kinetic theory of absorption of ultrashort laser pulses by ensembles of metallic nanoparticles under conditions of surface plasmon resonance // Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhn. – 2022. – V. 13, N 2. – P. 556–559.
22. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Root L.O. et al. Effect of beta-radiation exposure on the parameters of aluminum micropowders activity // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. – 2019. – V. 330, N 8. – P. 87–93.
23. Karachevtseva L., Kartel M., Kladko V. et al. Functionalization of 2D macroporous silicon under the high-pressure oxidation // Appl. Surf. Sci. – 2018. – V. 434. – P. 142–147.
24. Brodnikovska I., Brychevskyia M., Brodnikovskyi Y. et al. Joint impedance spectroscopy and fractography data analysis of ceria doped scandia stabilized zirconia solid electrolyte modified by powder types and sintering temperature // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2018. – V. 6, N 1. – P. 128–141.
25. Baglyuk G.A., Poznyak L.A. The sintering of powder metallurgy high-speed steel with activating additions // Powder Metall. Met. Ceram. – 2002. – V. 41, N 7–8. – P. 366–368.
26. Brodnikovsky D.N., Golovash A.V., Tkachenko S.V. et al. Influence of rigid particles of silicide on character of deformation of alloys on the base of a titanium at the high temperatures // Metallofizika i noveishie tekhnologii. – 2006. – V. 28. – P. 165–174.
27. Baglyuk G.A., Poznyak L.A. Sintered wear-resistant iron-based materials. I. Materials fabricated by sintering and impregnation // Poroshkovaya Metallurgiya. – 2001. – V. 1–2. – P. 44–53.
28. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu. et al. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium // NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology. – Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 2007. – P. 199–212.
29. Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials // Carbon. – 2003. – V. 41, N 7. – P. 1349–1355.
30. Boguslavskii L.Z., Rud' A.D., Kir'yan I.M. et al. Properties of carbon nanomaterials produced from gaseous raw materials using high-frequency electrodischarge processing // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2015. – V. 51, N 2. – P. 105–110.
31. Matysina Z.A., Zolotarenko Ol.D., Ualkhanova M. et al. Electric Arc Methods to Synthesize Carbon Nanostructures // Progress in Physics of Metals. – 2022. – V. 23, N 3. – P. 528–559.
32. Yakymchuk O.M., Perepelytsina O.M., Rud' A.D. et al. Impact of carbon nanomaterials on the formation of multicellular spheroids by tumor cells // Phys. Status Solidi A. – 2014. – V. 211, N 12. – P. 2778–2784.
33. Kartel N.T., Gerasimenko N.V., Tsypa N.N. et al. Synthesis and study of carbon sorbent prepared from polyethylene terephthalate // Russ. J. Appl. Chem. – 2001. – V. 74, N 10. – P. 1765–1767.
34. Zolotarenko Ol.D., Ualkhanova M.N., Rudakova E.P. et al. Advantages and disadvantages of electric arc methods for the synthesis of carbon nanostructures // Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhn. – 2022. – V. 13, N 2. – P. 209–235. [in Ukrainian].
35. Oreshkin V.I., Chaikovskii S.A., Labetskaya N.A. et al. Phase transformations of carbon under extreme energy action // Tech. Phys. – 2012. – V. 57, N 2. – P. 198–202.
36. Rud' A.D., Lakhnik A.M., Mikhailova S.S. et al. Structure of Mg-C nanocomposites produced by mechano-chemical synthesis // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509, N 2. – P. S592–S594.
37. Zaginaichenko S.Y., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F. The forming peculiarities of C₆₀ molecule // NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. – 2008. – PartF2. – P. 53–65.
38. Золотаренко Ол.Д., Рудакова О.П., Аханова Н.Е. та ін. Порівняльний аналіз продуктів синтезу фуллеренів і вуглецевих наноструктур при використанні графіту марки ЕГСП та МПГ-7 // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2022. – Т. 20, № 3. – С. 725–744.
39. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al. Unusual interfacial phenomena at a surface of fullerite and carbon nanotubes // Chem. Phys. – 2015. – V. 459. – P. 172–185.
40. Nishchenko M.M., Likhtorovich S.P., Dubovoy A.G., Rashevskaya T.A. Positron annihilation in C₆₀ fullerites and fullerene-like nanovoids // Carbon. – 2003. – V. 41, N 7. – P. 1381–1385.
41. Lad'yanov V.I., Nikanova R.M., Larionova N.S. et al. Deformation-induced changes in the structure of fullerites C_{60/70} during their mechanical activation // Phys. Solid State. – 2013. – V. 55, N 6. – P. 1319–1324.

42. Matysina Z. A., Zolotarenko Ol.D., Rudakova O. P. et al. Iron in Endometallofullerenes // Progress in Physics of Metals. – 2022. – V. 23, N 3. – P. 510–527.
43. Kartel M.T., Voitko K.V., Grebelna Y.V. et al. Changes in the structure and properties of graphene oxide surfaces during reduction and modification // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2022. – V. 13, N 2. – P. 179–189.
44. Rud A.D., Kiryan I.M. Quantitative analysis of the local atomic structure in disordered carbon // J. Non-Cryst. Solids. – 2014. – V. 386. – P. 1–7.
45. Sementsov Yu.I., Cherniuk O.A., Zhuravskyi S.V. et al. Synthesis and catalytic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2021. – V.12, N 2. – P. 135–143.
46. Barany S., Kartel' N., Meszaros R. Electrokinetic potential of multilayer carbon nanotubes in aqueous solutions of electrolytes and surfactants // Colloid J. – 2014. – V. 76, N 5. – P. 509–513.
47. Ushakova L.M., Ivanenko K.I., Sigareva N.V. et al. Influence of nanofiller on the structure and properties of macromolecular compounds // Physics and Chemistry of Solid State. – 2022. – V. 23, N 2. – P. 394–400.
48. Sementsov Yu., Prihod'ko G., Kartel M. et al. Carbon nanotubes filled composite materials // NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. – 2011. – V. 2. – P. 183–195.
49. Harea E., Stoček R., Storozhuk L. et al. Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotubes and carbon black as hybrid fillers // Appl. Nanosci. – 2019. – V. 9, N 5. – P. 899–906.
50. Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I. et al. Interfacial phenomena in composites with nanostructured succinic acid bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas // Colloid Interface Sci. Commun. – 2020. – V. 35. – P. 100251.
51. Zolotarenko O.D., Rudakova E.P., Zolotarenko A.D. et al. Platinum-containing carbon nanostructures for the creation of electrically conductive ceramics using 3D printing of CJP technology // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2022. – V. 13, N 3. – P. 259–273.
52. Zolotarenko Ol.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y et al. Plasmochemical Synthesis of Platinum-Containing Carbon Nanostructures Suitable for CJP 3D-Printing // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2022. – V. 44, N 3. – P. 343–364.
53. Zolotarenko Ol.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y. et al. Electrically conductive composites based on TiO₂ and carbon nanostructures manufactured using 3D printing of CJP technology // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni. – 2022. – V. 13, N 4. – P. 415–424.
54. Zolotarenko Ol. D., Rudakova E. P., Akhanova N. Y. et al. Electric Conductive Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2021. – V. 43, N 10. – P. 1417–1430.
55. Pylypova O., Havryliuk O., Antonin S. et al. Influence of nanostructure geometry on light trapping in solar cells. // Appl. Nanosci. – 2022. – V. 12, N 3. – P. 769–774.
56. Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O., Biliuk A.I. Kinetic theory of electroconductivity of metal nanoparticles in the condition of surface plasmon resonance // Appl. Surf. Sci. Adv. – 2021. – V. 3. – P. 100057.
57. Havryliuk O.O., Evtukh A.A., Pylypova O.V. et al. Plasmonic enhancement of light to improve the parameters of solar cells // Appl. Nanosci. – 2020. – V. 10, N 12. – P. 4759–4766.
58. Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel' N.T., Strelko V.V. Sorption characteristics of “food fibers” in secondary products of processing of vegetable raw materials // Russ. J. Appl. Chem. – 2021. – V. 74, N 4. – P. 592–595.
59. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Pakhlov E.M. Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture // Chem. Phys. Lett. – 2017. – V. 690. – P. 25–30.
60. Zakutevskii O.I., Psareva T.S., Strelko V.V., Kartel' N.T. Sorption of U(VI) from aqueous solutions with carbon sorbents // Radiochemistry. – 2007. – V. 49, N 1. – P. 67–71.
61. Protsak I., Gun'ko V.M., Turov V.V. et al. Nanostructured polymethylsiloxane/fumed silica blends // Materials. – 2019. – V. 12, N 15. – P. 2409.
62. Kartel M., Galysh V. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption // Chemistry Journal of Moldova. – 2017. – V. 12, N 1. – P. 37–44.
63. Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I.S. et al. Effects of pre-adsorbed water on methane adsorption onto blends with hydrophobic and hydrophilic nanosilicas // Colloids Surf. A. – 2019. – V. 570. – P. 471–480.
64. Galysh V., Sevastyanova O., Kartel M. et al. Impact of ferrocyanide salts on the thermo-oxidative degradation of lignocellulosic sorbents // J. Therm. Anal. Calorim. – 2017. – V. 128, N 2. – P. 1019–1025.
65. Turov V.V., Gun'ko V.M., Krupska T.V. et al. Interfacial behavior of polar and nonpolar frozen/unfrozen liquids interacting with hydrophilic and hydrophobic nanosilicas alone and in blends // J. Colloid Interface Sci. – 2021. – V. 588. – P. 70–83.
66. Gabdullin M.T., Khamitova K.K., Ismailov D.V. et al. Use of nanostructured materials for the sorption of heavy metals ions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 511, N 1. – P. 12044.
67. Sementsov Yu.I., Prihod'ko G.P., Melezik A.V. et al. Physicochemical properties and biocompatibility of polymer/carbon nanotubes composites // Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications. – 2010. – P. 347–368.

68. *Gun'ko V.M., Lupascu T., Krupska T.V. et al.* Influence of tannin on aqueous layers at a surface of hydrophilic and hydrophobic nanosilicas // *Colloids Surf. A.* – 2017. – V. 531. – P. 9–17.
69. *Khamitova K.K., Kayupov B.A., Yegemova S.S. et al.* The use of fullerenes as a biologically active molecule // *Int. J. Nanotechnol.* – 2019. – V. 16, N 1–3. – P. 100–108.
70. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Tsapko M.D.* Interactions of human serum albumin with doxorubicin in different media // *Chem. Phys.* – 2017. – V. 483–484. – P. 26–34.
71. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V. et al.* Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 541. – P. 213–225.
72. *Krupska T.V., Turova A.A., Un'ko V.M., Turov V.V.* Influence of highly dispersed materials on physiological activity of yeast cells // *Biopolymers and Cell.* – 2009. – V. 25, N 4. – P. 290–296.
73. *Savenko A.F., Bogolepov V.A., Meleshevich K.A. et al.* Structural and methodical features of the installation for the investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials and their composites. // *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology.* – 2007. – P. 365–382.
74. *Zaginaichenko S., Nejat Veziroglu T.* Peculiarities of hydrogenation of pentatomic carbon molecules in the frame of fullerene molecule C₆₀ // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – V. 33, N 13. – P. 3330–3345.
75. *Zaginaichenko S.Yu., Veziroglu T.N., Lototsky M.V. et al.* Experimental set-up for investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41, N 1. – P. 401–406.
76. *Lakhnik A.M., Kirian I.M., Rud A.D.* The Mg/MAX-phase composite for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022. – V. 47, N 11. – P. 7274–7280.
77. *Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F. et al.* Hydrogenation of fullerite C₆₀ in gaseous phase // *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* – 2011. – V. 2. – P. 87–105.
78. *Tkachenko S., Brodниковskyi D., Cizek J. et al.* Novel Ti–Si–C composites for SOFC interconnect materials: Production optimization // *Ceram. Int.* – 2022. – V. 48, N 19(A). – P. 27785–27798.
79. *Podhurska V., Brodниковskyi D., Vasyliv B. et al.* Ti-Si-C in-situ composite as a potential material for lightweight SOFC interconnects // *Promising materials and processes in applied electrochemistry.* – Kyiv: KNUTD. – 2020. – 54 p.
80. *Brodниковskyi Y., McDonald N., Polishko I. et al.* Properties of 10Sc1CeSZ-3.5 YSZ (33-, 40-, 50-wt. %) composite ceramics for SOFC application // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – V. 6. – P. 26–35.
81. *Polishko I., Ivanchenko S., Horda R. et al.* Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – V. 6, N 2. – P. 237–241.
82. *Bogolepov V.A., Veziroglu A., Zaginaichenko S.Y. et al.* Selection of the hydrogen-sorbing material for hydrogen accumulators // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41, N 3. – P. 1811–1818.
83. *Shchur D.V., Zaginaichenko S.Y., Veziroglu A. et al.* Prospects of Producing Hydrogen-Ammonia Fuel Based on Lithium Aluminum Amide // *Russ. Phys. J.* – 2021. – V. 64, N 1. – P. 89–103.
84. *Matysina Z.A.* Phase transformations $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \varepsilon$ in titanium hydride thix with increase in hydrogen concentration // *Russ. Phys. J.* – 2001. – V. 44, N 11. – P. 1237–1243.
85. *Trefilov V.I., Pishuk V.K., Zaginaichenko S.Yu. et al.* Solar furnaces for scientific and technological investigation // *Renewable energy.* – 1999. – V. 16, N 1–4. – P. 757–760.
86. *Lyashenko A.A., Adejev V.M., Voitovich V.B., Zaginaichenko S.Yu.* Niobium as a construction material for a hydrogen energy system // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1995. – V. 20, N. 5. – P. 405–407.
87. *Lavrenko V.A., Adejev V.M., Kirjakova I.E.* Studies of the hydride formation mechanism in metals // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1994. – V. 19, N 3. – P. 265–268.
88. *Matysina Z.A., Gavrylyuk N.A., Kartel M. et al.* Hydrogen sorption properties of new magnesium intermetallic compounds with MgSnCu₄ type structure // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – V. 46, N 50. – P. 25520–25532.
89. *Matysina Z.A., Pogorelova O.S., Zaginaichenko S.Yu.* The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1995. – V. 56, N 1. – P. 9–14.
90. *Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M. et al.* Atomic structure and hydrogen storage properties of amorphous-quasicrystalline Zr–Cu–Ni–Al melt-spun ribbons // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – V. 353, N 32–40. – P. 3434–3438.
91. *Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu.* Hydrogen solubility in alloys under pressure // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1996. – V. 21, N 11–12. – P. 1085–1089.
92. *Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Smityukh I., Pishuk V.K.* Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys // *J. Alloys Compd.* – 2002. – V. 330–332. – P. 70–75.
93. *Lytvynenko Yu.M.* Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal // *Renewable Energy.* – 1999. – V. 16, N 1–4. – P. 753–756.
94. *Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y.* Sorption Properties of Iron–Magnesium and Nickel–Magnesium Mg₂FeH₆ and Mg₂NiH₄ Hydrides // *Russ. Phys. J.* – 2016. – V. 59, N 2. – P. 177–189.
95. *Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M. et al.* Peculiarities of structural state and hydrogen storage properties of Ti–Zr–Ni based intermetallic compounds // *J. Alloys Compd.* – 2005. – V. 404–406. – P. 515–518.

96. Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A., Teslenko L.O., Veziroglu A. The structural vacancies in palladium hydride. Phase diagram // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36, N 1. – P. 1152–1158.
97. Zaginaichenko S.Y., Zaritskii D.A., Matysina Z.A. et al. Theoretical study of hydrogen-sorption properties of lithium and magnesium borocarbides // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, N 24. – P. 7644–7651.
98. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y. Hydrogen-sorption properties of magnesium and its intermetallics with Ca₇Ge-Type structure // Phys. Met. Metall. – 2013. – V. 114, N 4. – P. 308–321.
99. Tikhotskii S.A., Fokin I.V. Traveltime seismic tomography with adaptive wavelet parameterization // Izvestiya. Physics of the Solid Earth. – 2011. – V. 47, N 4. – P. 327–344.
100. Aono K., Orimo S., Fujii H. Structural and hydriding properties of MgYNi₄: A new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure // J. Alloys Compd. – 2000. – V. 309. – P. L1-L4.
101. Kohno T., Yoshida H., Kawashima F. et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄ // J. Alloys Compd. – 2000. – V. 311. – P. L5-L7.
102. Hisa M., Barry J.C., Dunlop G.L. New type of precipitate in Mg-rare-earth alloys // Philosophical Magazine A. – 2002. – V. 82, N 3. – P. 495–510.
103. Kadir K., Noreus D., Yamashita I. Structural determination of AMgNi₄ (where A = Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe₅ type structure // J. Alloys Compd. – 2002. – V. 345, N 1–2. – P. 140–143.
104. Hanada N., Orimo S., Fujii H. Hydriding properties of ordered-/disordered-Mg-based ternary Laves phase structures // J. Alloys Compd. – 2003. – V. 356–357. – P. 429–432.
105. Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K. Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi₄Mg and NdNi₄Mg // J. Alloys Compd. – 2003. – V. 348. – P. 129–137.
106. Wang Z.M., Zhou H.Y., Gu Z.F. et al. Preparation of LaMgNi₄ alloy and its electrode properties // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 377. – P. L7–L9.
107. Jurczyk M., Smardz L., Szajek A. Nanocrystalline materials for Ni-MN batteries // Materials Science and Engineering: B. – 2004. – V. 108, N 1–2. – P. 67–75.
108. Liao B., Lei Q., Chen L.X. et al. Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of La_xMg_{3-x}Ni₉ (x = 1.6–2.2) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries // J. Power Sources. – 2004. – V. 129. – P. 358–367.
109. Wang L.B., Wang J.B., Yuan H.T. et al. An electrochemical investigation of Mg_{1-x}Al_xNi (0 ≤ x ≤ 0.6) hydrogen storage alloys // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 385, N 1–2. – P. 304–308.
110. Liu Y.F., Pan H.G., Gao M.X. et al. Degradation mechanism of the La-Mg-Ni-based metal hydride electrode La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}Mn_{0.1} // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152. – P. A1089–A1095.
111. Xie Z., Fu A., Chen Y. et al. Effect of Al addition on microstructure and hydrogen diffusion capability of Mg₂Ni alloy // J. Functional Mater. – 2006. – V. 37, N 4. – P. 1–27.
112. Tuncel S., Hoffmann R.D., Heying B. et al. New Intermetallic Compounds Nd₄Co₂Mg₃ and Sm₄Co₂Mg₃ an Intergrowth of AIB₂ and CsCl Related Slabs // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2006. – V. 632. – P. 2017–2020.
113. Zhang F., Luo Y., Deng A. et al. A study on structure and electrochemical properties of (La,Ce,Pr,Nd)₂MgNi₉ hydrogen storage electrode alloys // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 52. – P. 24–32.
114. Ozaki T., Kanemoto M., Kakeya T. et al. Stacking structures and electrode performances of rare earth–Mg–Ni-based alloys // J. Alloys Compd. – 2007. – V. 446–447. – P. 620–624.
115. Fu J., Chen Y. Microstructure and electrochemical properties of Mg₂Ni substituted by Al, Ti // Mater. Sci. Forum. – 2007. – V. 546–549. – P. 455–458.
116. Tuncel S., Rodewald U.Ch., Matar S.F. et al. New intermetallic compounds RE₄Co₂Mg₃ (RE = Pr, Ce, Tb, Dy) – Syntheses, Structure, and Chemical Bonding // Z. Naturforsch. – 2007. – V. 62b. – P. 162–168.
117. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Phase relationships of the La-Ni-Mg system at 500°C from 66.7 to 100 at. % Ni // J. Alloys Compd. – 2007. – V. 439. – P. 109–113.
118. Denys R.V., Zavaliv I.Yu., Paul-Boncour V. et al. New Mg-M-Ni (M = Mn, Ti, Al) alloys as efficient hydrogen storage materials // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. (2007, Sudak, Ukraine). – P. 332–335.
119. Bobet J.-L., Lesportes P., Roquefere J.-G. et al. A preliminary study of some “pseudo-AB₂” compounds: RENi₄Mg with Re=La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32. – P. 2422–2428.
120. Chotard J.-N., Sheptyakov D., Yvon K. Hydrogen induced site depopulation in the LaMgNi₄-hydrogen system // Z. Kristallogr. – 2008. – V. 223. – P. 690–696.
121. Okonska I., Nowak M., Jankowska E., Jurczyk M. Hydrogen storage by Mg-based nanomaterials // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2008. – V. 18. – P. 627–631.
122. Jurczyk M., Smardz L., Okonska I. et al. Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33, N 1. – P. 374–380.

123. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M. et al. Thermal stability and H-desorption properties of Mg₃MnNi₂H_x prepared by reactive mechanical alloying of powders Mg, Mn, Ni in H₂-atmosphere // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Netherlands. – 2008. – P. 467–472.
124. Chotard J.N., Sheptyakov D., Yuon K. Hydrogen induced site depopulation in the LaMgNi₄ hydrogen system // Z. Kristallorg. – 2008. – V. 223. – P. 690–696.
125. Wang Z.M., Ni C., Zhou H., Yao Q. Structural characterization of REMgNi₄ type compounds // Mater. Characterization. – 2008. – V. 59, N 4. – P. 422–426.
126. Lin C.Y. Effect of Mg₃MnNi₂ on the electrochemical and hydrogenation properties of Mg₂Ni alloy: Master's thesis / Inst. of Materials Science and Engineering. National Central University. – Jhongli, Taiwan. R.O.C., 2008. – 82 p.
127. Xie Z.M., Pan F.S., Xiang Y.F., Chen Y. Synergistic effects of Al and Cr addition on microstructure of Mg₂Ni hydrogen storage alloy // Mater. Sci. Forum. – 2009. – V. 610–613. – P. 960–963.
128. Parente A., Nale A., Catti M. et al. Hydrogenation properties of Mg₂AlNi₂ and mechanical alloying in the Mg-Al-Ni system // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 477, N 1–2. – P. 420–424.
129. Denys R.V., Riabov A.B., Maehlen J.P. et al. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg–Mn–Ni after reactive ball milling in hydrogen // Acta Mater. – 2009. – V. 57, N 13. – P. 3989–4000.
130. Férey A., Cuevas F., Latroche M. et al. Elaboration and characterization of magnesium-substituted La₅Ni₁₉ hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni-MH battery // Electrochim. Acta. – 2009. – V. 54. – P. 1710–1714.
131. Roquefere J.G., Matar S.F., Bobet J.L., Huot J. X-ray/neutron diffraction studies and ab initio electronic structure of CeMgNi₄ and its hydride // Solid State Sci. – 2009. – V. 11, N 1. – P. 1971–1978.
132. Денис Р.В., Березовец В.В., Ковалчук І.В. та ін. Структура і водородосорбційні властивості нових соєдиненій і сплавів на основі магнію // Водородне матеріаловедення і хімія углеродних наноматеріалів. – 2009. – С. 40–43.
133. Tuncel S., Roquefere J.G., Stan C. et al. Rare earth metal rich magnesium compounds RE₄NiMg (RE = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) – Synthesis, structure, and hydrogenation behavior // J. Solid State Chem. – 2009. – V. 182, N 2. – P. 229–235.
134. Couillaud S., Linsinger S., Duée C. et al. Hydrogenation behavior of the solid solutions RE₄NiMg_{1-x}Al_x and RE_{4-y}NiMg_{1+y} with RE = Gd and Y // Intermetallics. – 2010. – V. 18, N 6. –P. 1115–1121.
135. Huang L.W., Elkedi O., Jarzebski M. et al. Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x(x = 0, 0.125, 0.25, 0.375) alloys prepared by mechanical alloying // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, N 13. – P. 6794–6803.
136. Hsu F.K., Lin C.K., Lee S.L., Bor H.Y. Effect of Mg₃MnNi₂ on the electrochemical characteristics of Mg₂Ni electrode alloy // J. Power Sources. – 2010. – V. 195, N 1. – P. 374–379.
137. Denys R.V., Zavaliv I.Yu., Paul-Boncour V. et al. New Mg-Mn-Ni alloys as efficient hydrogen storage materials // Intermetallics. – 2010. – V. 18, N 8. – P. 1579–1585.
138. Hsu F.K., Hsu C.W., Chang J.K. et al. Structure and hydrogen storage properties of Mg₂Cu_{1-x}Ni_x(x = 0 – 1) alloys // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, N 24. – P. 13247–13254.
139. Ölmez R., Çakmak G., Öztürk T. Combinatorial search for hydrogen storage alloys: Mg-Ni and Mg-Nb-Ti // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, N 21. – P. 11957–11965.
140. Денис Р.В., Березовец В.В., Завалій І.О. Матеріали-сорбенти водню на основі магнію. В кн.: Фундаментальні проблеми водної енергетики. – Київ: Видавництво «КІМ», 2010. – С. 245–265.
141. Еришова О.Г., Добровольський В.Д., Хижун О.Ю., Солонін Ю.М. Механохімічний синтез матеріалів – сорбентів водню. В кн.: Фундаментальні проблеми водневої енергетики. – Київ: Видавництво «КІМ». – 2010. – С. 218–244.
142. Denys R.V., Poletaev A.A., Solbeerg J.K. et al. LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior // Acta Materialia. – 2010. – V. 58, N 7. – P. 2510–2519.
143. Wang J.-W., Yang F., Fan T.W. et al. Theoretical investigation of new type of ternary magnesium alloys AMgNi₄(A = Y, La, Ce, Pr and Nd) // Physica B. – 2011. – V. 406, N 6–7. – P. 1330–1335.
144. 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. – V. 509, N 3. – P. 675–686.
145. Linsinger S., Eul M., Schwicker Ch. et al. Structure, homogeneity ranges, magnetic, and electrical properties of the ordered Laves phases RENi₄Mg with MgCu₄Sn type structure // Intermetallics. – 2011. – V. 19, N 10. – P. 1579–1585.
146. Huang L.W., Elkedi O., Hamzaoui R. First principles investigation of the substitutional doping of Mn in Mg₂Ni phase and the electronic structure of Mg₃MnNi₂ // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509, N 1. – P. S328–S333.
147. Wang B., Zhu L. Electronic structure and bonding characteristic of LaMgNi₄H₄ // Adv. Mater. Res. – 2011. – V. 160–162. – P. 876–879.

148. Zhang J., Villeroy B., Knosp B. et al. Structural and chemical analyses of the new ternary $\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$ phase synthesized by spark plasma sintering and used as negative electrode material for Ni-MH batteries // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37, N 6. – P. 5225–5233.
149. Gao J., Yan X.L., Zhao Z.Y. et al. Effect of annealed treatment on microstructure and cyclic stability for La–Mg–Ni hydrogen storage alloys // J. Power Sources. – 2012. – V. 209. – P. 257–261.
150. Iwase K., Terashita N., Mori K. et al. Crystal structure and cyclic properties of hydrogen absorption-desorption in Pr_2MgNi_9 // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37, N 23. – P. 18095–18100.
151. Terashita N., Sakaki K., Nakamura Y., Akiba E. Hydrogenation properties of ternary intermetallics compounds $\text{Mg}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4$ // Mater. Trans. – 2012. – V. 53, N 3. – P. 513–517.
152. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. Сорбционные свойства водорода в магниевых интерметаллидах // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – Т. 34, № 7. – С. 883–893.
153. Denys R.V., Riabov A.B., Černy R. et al. New CeMgCo_4 and Ce_2MgCo_9 compounds: Hydrogenation properties and crystal structure of hydrides // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 187. – P. 1–6.
154. Матысина З.А., Боцьва Н.П., Еліна Е.В., Дев'яткина М.Е. Исследования изотерм сорбции водорода в системе магниевых интерметаллидов // Вестник Днепропетровского национального университета им. Олеся Гончара. Серия «Физика. Радиоэлектроника». – 2013. – № 34. – С. 5.
155. Tan J., Zeng X., Zou J. et al. Preparation of $\text{LaMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ alloys and hydrogen storage properties // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2013. – V. 23, N 8. – P. 2307–2311.
156. Hu W.K., Denys R.V., Nwakwo C.C. et al. Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free La_2MgNi_9 anode for Ni-metal hydride batteries // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 96. – P. 27–33.
157. Zhang L., Han S., Li Y. et al. Formation mechanism, phase structure and electrochemical properties of the La–Mg–Ni-based multiphase alloys by powder sintering LaNi_5 and LaMgNi_4 // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38, N 25. – P. 10431–10437.
158. Latroche M., Cuevas F., Hu W.-K. et al. Mechanistic and kinetic study of the electrochemical charge and discharge of La_2MgNi_9 by in situ powder neutron diffraction // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118, N 23. – P. 12162–12169.
159. Li R., Shen J., Tian F. A theoretical study of the thermodynamic properties of YM_gX_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) compounds // AIP Adv. – 2014. – V. 4, N 9. – P. 097123-3.
160. Shtender V.V., Denis R.V., Paul-Boncour V. et al. Hydrogenation properties and crystal structure of YMgT_4 ($T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) compounds // J. Alloys Comp. – 2014. – V. 603. – P. 7–13.
161. Shtender V.V., Denis R.V., Paul-Boncour V. et al. Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of NbMgNi_4 alloy // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 639. – P. 526–532.
162. Song W., Li J., Zhang T. et al. Formation mechanism of tetrahedral MgYNi_4 phase // Mater. Lett. – 2015. – V. 145. – P. 193–196.
163. Zhang Y., Yuan Z., Yang T. et al. Effect of mechanical grinding on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg–Ni–Y alloy // J. Solid State Electrochemistry. – 2015. – V. 19, N 4. – P. 1187–1195.
164. Штендер В., Поль-Бонкур В., Денис Р., Завалій І. Синтез та гідрування сплавів $\text{R}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$ ($\text{R} = \text{Nd}$ та Tb) // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2015. – Т. 1, № 56. – С. 138–144.
165. Shtender V.V., Denis R.V., Paul-Boncour V. et al. Crystal structure, hydrogen absorption-desorption behavior and magnetic properties of the $\text{Nd}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Co}_9$ alloys // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 695. – P. 1426–1435.
166. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – Москва: Наука, 1966. – 488 с.
167. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. – Москва: Наука, 1979. – 368 с.
168. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. Растворимость примесей в металлах сплавах, интерметаллидах, фуллеритах. – Днепропетровск: Наука и образование, 2006. – 514 с.
169. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. и др. Водород в кристаллах. – Київ: «КІМ», 2017. – 1060 с.

REFERENCES

1. Baglyuk G.A., Ivashyn O.M., Stasyuk O.O., Savvakin D.G. Sintered metals and alloys: The effect of charge component composition on the structure and properties of titanium matrix sintered composites with high-modulus compounds. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2017. **56**(1–2): 59.
2. Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P., Slyunyaev V.N., Kuz'menko N.N., Vasil'ev A.D., Firstov S.A. Powder metallurgy production of Ti–5.4 wt. % Si Alloy. II. Structure and Strength of the Sintered Material. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. **52**(9–10): 539.

3. Abdullin K.A., Gabdullin M.T., Gritsenko L.V., Ismailov D.V., Kalkozova Z.K., Kumekov S.E., Mukash Z.O., Sazonov A.Y., Terukov E.I. Electrical, optical, and photoluminescence properties of ZnO films subjected to thermal annealing and treatment in hydrogen plasma. *Semiconductors*. 2016. **50**(8): 1010.
4. Baglyuk G.A., Sosnovskii L.A., Volfman V.I. Effect of carbon content on the properties of sintered steels doped with manganese and copper. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2011. **50**(3–4): 189.
5. Matvienko Y., Rud A., Polishchuk S., Zagorodniy Y., Rud N., Trachevskiy V. Effect of graphite additives on solid-state reactions in eutectic Al–Cu powder mixtures during high-energy ball milling. *Appl. Nanosci.* 2020. **10**(8): 2803.
6. Baglyuk G.A., Tolochin A.I., Tolochina A.V., Yakovenko R.V., Gripachevskii A.N., Golovkova M.E. Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2016. **55**(5–6): 297.
7. Havryliuk O.O., Semchuk O.Y. Formation of periodic structures on the solid surface under laser irradiation. *Ukr. J. Phys.* 2017. **62**(1): 20.
8. Khomenko E.V., Baglyuk G.A., Minakova R.V. Effect of deformation processing on the properties of Cu-50 % Cr composite. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2009. **48**(3–4): 211.
9. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zabrodina I.K., Root L.O., Ismailov D.V. Measuring the changes in copper nanopowder conductivity during heating as a method for diagnosing its thermal stability. *Key Eng. Mater.* 2018. **769**: 146.
10. Sizonenko O.N., Baglyuk G.A., Taftai E.I., Zaichenko A.D., Lipyany E.V., Torpakov A.S., Zhdanov A.A., Pristash N.S. Dispersion and carburization of titanium powders by electric discharge. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2013. **52**(5–6): 247.
11. Baglyuk G.A., Napara-Volgina S.G., Vol'Fman V.I., Mamonova A.A., Pyatachuk S.G. Thermal synthesis of Fe-B 4C powder master alloys. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2009. **48**(7–8): 381.
12. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Matkovsky A.K., Krupska T.V., Kartel M.T., Charmas B. Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica. *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. **500**: 351.
13. Brodnikovska I., Khomenkova L., Korsunska N., Polishchuk Yu., Brychevskiy M., Brodnikovskiy Ye., Brodnikovskiy D., Polishko I., Vasyliev O. The investigation of 10Sc1CeSZ structure transformation and ionic conductivity. *Materials Today: Proceedings*. 2022. **50**(1): 487.
14. Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O. Width of the surface plasmon resonance line in spherical metal nanoparticles. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2020. **23**(3): 308.
15. Baglyuk G.A., Terekhov V.N., Ternovoi Y.F. Structure and properties of powder austenitic die steels. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2006. **45**(7–8): 317.
16. Brodnikovska I., Korsunska N., Khomenkova L., Polishchuk Yu., Lavoryk S., Brychevskiy M., Brodnikovskiy Y., Vasyliev O. Grains, grain boundaries and total ionic conductivity of 10Sc1CeSZ and 8YSZ solid electrolytes affected by crystalline structure and dopant content. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **6**(2): 79.
17. Nastasiienko N., Palianytsia B., Kartel M., Larsson M., Kulik T. Thermal transformation of caffeic acid on the nanoceria surface studied by temperature programmed desorption mass-spectrometry, thermogravimetric analysis and ft–ir spectroscopy. *Colloids and Interfaces*. 2019. **3**(1): 34.
18. Tolochyn O.I., Baglyuk G.A., Tolochyna O.V., Evych Y.I., Podrezov Y.M., Molchanovska H.M. Structure and Physicomechanical Properties of the Fe₃Al Intermetallic Compound Obtained by Impact Hot Compaction. *Materials Science*. 2021. **56**(4): 499.
19. Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O. The Kinetic Theory of the Width of Surface Plasmon Resonance Line in Metal Nanoparticles. *Springer Proceedings in Physics*. 2021. **264**: 3.
20. Brodnikovskii D.N., Lugovoi N.I., Brodnikovskii N.P., Slyunyaev V.N., Kulak L.D., Vasil'ev A.D., Firstov S.A. Powder metallurgy production of Ti-5.4 wt. % Si alloy. I. Simulating the formation of powder particles by centrifugal atomization. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2013. **52**: 409.
21. Biliuk A.A., Semchuk O.Y., Havryliuk O.O. Kinetic theory of absorption of ultrashort laser pulses by ensembles of metallic nanoparticles under conditions of surface plasmon resonance. *Himia, Fizika ta Tehnologiya Poverhn.* 2022. **13**(2): 556.
22. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Root L.O., Zmanovskiy S.V., Ismailov D.V., Ruzieva G.U. Effect of beta-radiation exposure on the parameters of aluminum micropowders activity. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. 2019. **330**(8): 87.
23. Karachevtseva L., Kartel M., Kladko V., Gudymenko O., Bo W., Bratus V., Lytvynenko O., Onyshchenko V., Stronska O. Functionalization of 2D macroporous silicon under the high-pressure oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **434**: 142.
24. Brodnikovska I., Brychevskiy M., Brodnikovskiy Y., Brodnikovskiy D., Vasyliev O., Smirnova A. Joint impedance spectroscopy and fractography data analysis of ceria doped scandia stabilized zirconia solid electrolyte modified by powder types and sintering temperature. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2018. **6**(1): 128.

25. Baglyuk G.A., Poznyak L.A. The sintering of powder metallurgy high-speed steel with activating additions. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2002. **41**(7–8): 366.
26. Brodnikovsky D.N., Golovash A.V., Tkachenko S.V., Okun I.Yu., Kuz'menko N.N., Firstov S.A. Influence of rigid particles of silicide on character of deformation of alloys on the base of a titanium at the high temperatures. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2006. **28**: 165.
27. Baglyuk G.A., Poznyak L.A. Sintered wear-resistant iron-based materials. I. Materials fabricated by sintering and impregnation. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 2001. **1-2**: 44.
28. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarenko A.D., Firstov S.A., Skorokhod V.V. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium. In: *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology*. (Springer, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 2007) P. 199.
29. Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials. *Carbon*. 2003. **41**(7): 1349.
30. Boguslavskii L.Z., Rud' A.D., Kir'yan I.M., Nazarova N.S., Vinnichenko D.V. Properties of carbon nanomaterials produced from gaseous raw materials using high-frequency electrodischarge processing. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2015. **51**(2): 105.
31. Matysina Z. A., Zolotarenko Ol. D., Ualkhanova M., Rudakova O. P., Akhanova N. Y., Zolotarenko An. D., Shchur D. V., Gabdullin M. T., Gavrylyuk N. A., Zolotarenko O. D., Chymbai M. V., Zagorulko I. V. Electric Arc Methods to Synthesize Carbon Nanostructures. *Progress in Physics of Metals*. 2022. **23**(3): 528.
32. Yakymchuk O.M., Perepelytsina O.M., Rud A.D., Kirian I.M., Sydorenko M.V. Impact of carbon nanomaterials on the formation of multicellular spheroids by tumor cells. *Phys. Status Solidi A*. 2014. **211**(12): 2778.
33. Kartel N.T., Gerasimenko N.V., Tsypa N.N., Nikolaichuk A.D., Kovtun G.A. Synthesis and study of carbon sorbent prepared from polyethylene terephthalate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2001. **74**(10): 1765.
34. Zolotarenko Ol.D., Ualkhanova M.N., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An. D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Gavrylyuk N.A., Zolotarenko A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Havryliuk O.O. Advantages and disadvantages of electric arc methods for the synthesis of carbon nanostructures. *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. 2022. **13**(2): 209. [in Ukrainian].
35. Oreshkin V.I., Chaikovskii S.A., Labetskaya N.A., Ivanov Y.F., Khishchenko K.V., Levashov P.R., Kuskova N.I., Rud' A.D. Phase transformations of carbon under extreme energy action. *Tech. Phys.* 2012. **57**(2): 198.
36. Rud' A.D., Lakhnik A.M., Mikhailova S.S., Karban O.V., Surnin D.V., Gilmutdinov F.Z. Structure of Mg-C nanocomposites produced by mechano-chemical synthesis. *J. Alloys Compd.* 2011. **509**(2): S592.
37. Zaginaichenko S.Y., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F. The forming peculiarities of C₆₀ molecule. *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. 2008. PartF2: 53.
38. Zolotarenko Ol.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Yu., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Matysina Z.A., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Zolotarenko A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V. Comparative Analysis of Products of the Fullerenes' and Carbon-Nanostructures' Synthesis Using the SIGE and FGDG-7 Grades of Graphite. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2022. **20**(3): 725.
39. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Prykhod'ko G.P., Krupska T.V., Golovan A.P., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B., Kartel M.T. Unusual interfacial phenomena at a surface of fullerite and carbon nanotubes. *Chem. Phys.* 2015. **459**: 172.
40. Nishchenko M.M., Likhtorovich S.P., Dubovoy A.G., Rashevskaya T.A. Positron annihilation in C₆₀ fullerenes and fullerene-like nanovoids. *Carbon*. 2003. **41**(7): 1381.
41. Lad'yanov V.I., Nikonova R.M., Larionova N.S., Aksanova V.V., Mukhgalin V.V., Rud' A.D. Deformation-induced changes in the structure of fullerenes C_{60/70} during their mechanical activation. *Phys. Solid State*. 2013. **55**(6): 1319.
42. Matysina Z. A., Zolotarenko Ol.D., Rudakova O. P., Akhanova N. Y., Pomytkin A. P., Zolotarenko An. D., Shchur D. V., Gabdullin M. T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N. A., Zolotarenko A. D., Chymbai M. V., Zagorulko I. V. Iron in Endometallofullerenes. *Progress in Physics of Metals*. 2022. **23**(3): 510.
43. Kartel M.T., Voitko K.V., Grebelna Y.V., Zhuravskyi S.V., Ivanenko K.O., Kulyk T.V., Makhno S.M., Sementsov Yu.I. Changes in the structure and properties of graphene oxide surfaces during reduction and modification. *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. 2022. **13**(2):179.
44. Rud A.D., Kiryan I.M. Quantitative analysis of the local atomic structure in disordered carbon. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. **386**: 1.
45. Sementsov Yu.I., Cherniuk O.A., Zhuravskyi S.V., Bo W., Voitko K.V., Bakalinska O.M., Kartel M.T. Synthesis and catalytic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes. *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. 2021. **12**(2): 135.
46. Barany S., Kartel' N., Meszaros R. Electrokinetic potential of multilayer carbon nanotubes in aqueous solutions of electrolytes and surfactants. *Colloid Journal*. 2014. **76**(5): 509.

47. Ushakova L.M., Ivanenko K.I., Sigareva N.V., Terets M.I., Kartel M.T., Sementsov Yu.I. Influence of nanofiller on the structure and properties of macromolecular compounds. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. **23**(2): 394.
48. Sementsov Yu., Prikhod'ko G., Kartel M., Tsebrenko M., Aleksyeyeva T., Ulyanchychi N. Carbon nanotubes filled composite materials. *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. 2011. **2**: 183.
49. Harea E., Stoček R., Storozhuk L., Sementsov Y., Kartel N. Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotubes and carbon black as hybrid fillers. *Appl. Nanosci.* 2019. **9**(5): 899.
50. Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I., Krupska T.V., Pakhlov E.M., Zhang D. Interfacial phenomena in composites with nanostructured succinic acid bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas. *Colloid Interface Sci. Commun.* 2020. **35**: 100251.
51. Zolotarenko O.D., Rudakova E.P., Zolotarenko A.D., Akhanova N.Y., Ualkhanova M.N., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Gavrylyuk N.A., Myronenko T.V., Zolotarenko A.D., Chymbai M.V., Zagorulko I.V., Tarasenko Yu.O., Havryliuk O.O. Platinum-containing carbon nanostructures for the creation of electrically conductive ceramics using 3D printing of CJP technology. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2022. **13**(3): 259.
52. Zolotarenko Ol.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Sultangazina M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Zolotarenko A.D., Zagorulko I.V., Tarasenko Yu.O. Plasmochemical Synthesis of Platinum-Containing Carbon Nanostructures Suitable for CJP 3D-Printing. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2022. **44**(3): 343.
53. Zolotarenko Ol.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Myronenko T.V., Zagorulko I.V., Zolotarenko A.D., Havryliuk O.O. Electrically conductive composites based on TiO₂ and carbon nanostructures manufactured using 3D printing of CJP technology. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2022. **13**(4): 415.
54. Zolotarenko Ol. D., Rudakova E. P., Akhanova N. Y., Zolotarenko An. D., D. V. Shchur, Gabdullin M. T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N. A., Chymbai M. V., Tarasenko Yu. O., Zagorulko I. V., Zolotarenko A. D. Electric Conductive Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2021. **43**(10): 1417.
55. Pylypova O., Havryliuk O., Antonin S., Evtukh A., Skryshevsky V., Ivanov I., Shmahlii S. Influence of nanostructure geometry on light trapping in solar cells. *Appl. Nanosci.* 2022. **12**(3): 769.
56. Semchuk O.Y., Biliuk A.A., Havryliuk O.O., Biliuk A.I. Kinetic theory of electroconductivity of metal nanoparticles in the condition of surface plasmon resonance. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2021. **3**: 100057.
57. Havryliuk O.O., Evtukh A.A., Pylypova O.V., Semchuk O.Y., Ivanov I.I., Zabolotnyi V.F. Plasmonic enhancement of light to improve the parameters of solar cells. *Appl. Nanosci.* 2020. **10**(12): 4759.
58. Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel' N.T., Strelko V.V. Sorption characteristics of "food fibers" in secondary products of processing of vegetable raw materials. *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. **74**(4): 592.
59. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Pakhlov E.M. Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture. *Chem. Phys. Lett.* 2017. **690**: 25.
60. Zakutevskii O.I., Psareva T.S., Strelko V.V., Kartel' N.T. Sorption of U(VI) from aqueous solutions with carbon sorbents. *Radiochemistry*. 2007. **49**(1): 67.
61. Protsak I., Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Pakhlov E.M., Zhang D., Dong W., Le Z. Nanostructured polymethylsiloxane/fumed silica blends. *Materials*. 2019. **12**(15): 2409.
62. Kartel M., Galysh V. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption. *Chemistry Journal of Moldova*. 2017. **12**(1): 37.
63. Gun'ko V.M., Turov V.V., Protsak I.S., Krupska T.V., Pakhlov E.M., Tsapko M.D. Effects of pre-adsorbed water on methane adsorption onto blends with hydrophobic and hydrophilic nanosilicas. *Colloids Surf. A*. 2019. **570**: 471.
64. Galysh V., Sevastyanova O., Kartel M., Lindström M.E., Gornikov Y. Impact of ferrocyanide salts on the thermo-oxidative degradation of lignocellulosic sorbents. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. **128**(2): 1019.
65. Turov V.V., Gun'ko V.M., Krupska T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T. Interfacial behavior of polar and nonpolar frozen/unfrozen liquids interacting with hydrophilic and hydrophobic nanosilicas alone and in blends. *J. Colloid Interface Sci.* 2021. **588**: 70.
66. Gabdullin M.T., Khamitova K.K., Ismailov D.V., Sultangazina M.N., Kerimbekov D.S., Yegemova S.S., Chernoshchan A., Schur D.V. Use of nanostructured materials for the sorption of heavy metals ions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. **511**(1): 12044.
67. Sementsov Yu.I., Prikhod'ko G.P., Melezikh A.V., Aleksyeyeva T.A., Kartel M.T. Physicochemical properties and biocompatibility of polymer/carbon nanotubes composites. In: *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications*. 2010: 347.
68. Gun'ko V.M., Lupascu T., Krupska T.V., Golovan A.P., Pakhlov E.M., Turov V.V. Influence of tannin on aqueous layers at a surface of hydrophilic and hydrophobic nanosilicas. *Colloids Surf. A*. 2017. **531**: 9.
69. Khamitova K.K., Kayupov B.A., Yegemova S.S., Gabdullin M.T., Abdullin Kh.A., Ismailov D.V., Kerimbekov D.S. The use of fullerenes as a biologically active molecule. *Int. J. Nanotechnol.* 2019. **16**(1–3): 100.

70. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Tsapko M.D. Interactions of human serum albumin with doxorubicin in different media. *Chem. Phys.* 2017. **483–484**: 26.
71. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Protsak I.S., Borysenko M.V., Pakhlov E.M. Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 2019. **541**: 213.
72. Krupska T.V., Turova A.A., Un'ko V.M., Turov V.V. Influence of highly dispersed materials on physiological activity of yeast cells. *Biopolymers and Cell.* 2009. **25**(4): 290.
73. Savenko A.F., Bogolepov V.A., Meleshevich K.A., Zaginaichenko S.Yu., Lototsky M.V., Pishuk V.K., Teslenko L.O., Skorokhod V.V. Structural and methodical features of the installation for the investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials and their composites. In: *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology.* 2007: 365.
74. Zaginaichenko S., Nejat Veziroglu T. Peculiarities of hydrogenation of pentatomic carbon molecules in the frame of fullerene molecule C₆₀. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. **33**(13): 3330.
75. Zaginaichenko S.Yu., Veziroglu T.N., Lototsky M.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F. Experimental set-up for investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. **41**(1): 401.
76. Lakhnik A.M., Kirian I.M., Rud A.D. The Mg/MAX-phase composite for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. **47**(11): 7274.
77. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Bogolepov V.A., Anikina N.S., Zolotarenko A.D., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Skryabina N.E. Hydrogenation of fullerite C₆₀ in gaseous phase. In: *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* 2011. **2**: 87.
78. Tkachenko S., Brodниковskyi D., Cizek J., Komarov P., Brodниковskyi Ye., Tymoshenko Ya., Csaki S., Pinchuk M., Vasylyev O., Čelko L., Gadzyra M., Chraska T. Novel Ti–Si–C composites for SOFC interconnect materials: Production optimization. *Ceram. Int.* 2022. **48**(19(A)): 27785.
79. Podhurska V., Brodниковskyi D., Vasyliv B., Gadzyra M., Tkachenko S., Čelko L., Ostash O., Brodnikovska I., Brodниковskyi Ye., Vasylyev O. *Ti-Si-C in-situ composite as a potential material for lightweight SOFC interconnects. Promising materials and processes in applied electrochemistry.* (Kyiv: KNUTD, 2020).
80. Brodниковskyi Y., McDonald N., Polishko I., Brodниковskyi D., Brodnikovska I., Brychevskyi M., Kovalenko L., Vasylyev O., Belous A., Steinberger-Wilckens R. Properties of 10Sc1CeSZ-3.5 YSZ (33-, 40-, 50-wt. %) composite ceramics for SOFC application. *Materials Today: Proceedings.* 2019. **6**: 26.
81. Polishko I., Ivanchenko S., Horda R., Brodниковskyi Ye., Lysunenko N., Kovalenko L. Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder. *Materials Today: Proceedings.* 2019. **6**(2): 237.
82. Bogolepov V.A., Veziroglu A., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Meleshevich K.A. Selection of the hydrogen-sorbing material for hydrogen accumulators. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. **41**(3): 1811.
83. Shchur D.V., Zaginaichenko S.Y., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Gavrylyuk N.A., Zolotarenko A.D., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Zolotarenko A.D., Zolotarenko A.D. Prospects of Producing Hydrogen-Ammonia Fuel Based on Lithium Aluminum Amide. *Russ. Phys. J.* 2021. **64**(1): 89.
84. Matysina Z.A. Phase transformations $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \epsilon$ in titanium hydride thix with increase in hydrogen concentration. *Russ. Phys. J.* 2001. **44**(11): 1237.
85. Trefilov V.I., Pishuk V.K., Zaginaichenko S.Yu., Choba A.V., Nagornaya N.R. Solar furnaces for scientific and technological investigation. *Renewable energy.* 1999. **16**(1–4): 757.
86. Lyashenko A.A., Adejev V.M., Voitovich V.B., Zaginaichenko S.Yu. Niobium as a construction material for a hydrogen energy system. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1995. **20**(5): 405.
87. Lavrenko V.A., Adejev V.M., Kirjakova I.E. Studies of the hydride formation mechanism in metals. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1994. **19**(3): 265.
88. Matysina Z.A., Gavrylyuk N.A., Kartel M., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Pomytkin A.P., Schur D.V., Ramazanov T.S., Gabdullin M.T., Zolotarenko A.D., Zolotarenko A.D., Shvachko N.A. Hydrogen sorption properties of new magnesium intermetallic compounds with MgSnCu₄ type structure. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. **46**(50): 25520.
89. Matysina Z.A., Pogorelova O.S., Zaginaichenko S.Yu. The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys. *J. Phys. Chem. Solids.* 1995. **56**(1): 9.
90. Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M., Lakhnik A.M., Kolbasov G.Ya., Danilov M.O. Atomic structure and hydrogen storage properties of amorphous-quasicrystalline Zr–Cu–Ni–Al melt-spun ribbons. *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. **353**(32–40): 3434.
91. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu. Hydrogen solubility in alloys under pressure. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1996. **21**(11–12): 1085.
92. Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Smityukh I., Pishuk V.K. Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys. *J. Alloys Compounds.* 2002. **330–332**: 70.
93. Lytvynenko Yu.M. Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal. *Renewable Energy.* 1999. **16**(1–4): 753.

94. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y. Sorption Properties of Iron–Magnesium and Nickel–Magnesium Mg_2FeH_6 and Mg_2NiH_4 Hydrides. *Russ. Phys. J.* 2016. **59**(2): 177.
95. Rud A.D., Schmidt U., Zelinska G.M., Lakhnik A.M., Perekos A.E., Kolbasov G.Ya., Danilov M.O. Peculiarities of structural state and hydrogen storage properties of Ti-Zr-Ni based intermetallic compounds. *J. Alloys Compd.* 2005. **404–406**: 515.
96. Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A., Teslenko L.O., Veziroglu A. The structural vacancies in palladium hydride. Phase diagram. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1): 1152.
97. Zaginaichenko S.Y., Zaritskii D.A., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Kopylova L.I. Theoretical study of hydrogen-sorption properties of lithium and magnesium borocarbides. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. **40**(24): 7644.
98. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y. Hydrogen-sorption properties of magnesium and its intermetallics with Ca₇Ge-Type structure. *Phys. Met. Metall.* 2013. **114**(4): 308.
99. Tikhotskii S.A., Fokin I.V. Traveltime seismic tomography with adaptive wavelet parameterization. *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*. 2011. **47**(4): 327.
100. Aono K., Orimo S., Fujii H. Structural and hydriding properties of $MgYNi_4$: A new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure. *J. Alloys Compd.* 2000. **309**: L1.
101. Kohno T., Yoshida H., Kawashima F., Inaba T., Sakai I., Yamamoto M., Kanda M. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $La_5Mg_2Ni_{23}$, La_3MgNi_{14} . *J. Alloys Compd.* 2000. **311**: L5.
102. Hisa M., Barry J.C., Dunlop G.L. New type of precipitate in Mg-rare-earth alloys. *Philosophical Magazine A*. 2002. **82**(3): 495.
103. Kadir K., Noreus D., Yamashita I. Structural determination of $AMgNi_4$ (where A = Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe₅ type structure. *J. Alloys Compd.* 2002. **345**(1–2): 140.
104. Hanada N., Orimo S., Fujii H. Hydriding properties of ordered-/disordered-Mg-based ternary Laves phase structures. *J. Alloys Compd.* 2003. **356–357**: 429.
105. Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K. Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds $LaNi_4Mg$ and $NdNi_4Mg$. *J. Alloys Compd.* 2003. **348**: 129.
106. Wang Zh., Zhou Hu.-yi., Gu Z., Cheng G., Yu A. Preparation of $LaMgNi_4$ alloy and its electrode properties. *J. Alloys Compd.* 2004. **377**: L7.
107. Jurczyk M., Smardz L., Szajek A. Nanocrystalline materials for Ni-MN batteries. *Materials Science and Engineering: B*. 2004. **108**(1–2): 67.
108. Liao B., Lei Q., Chen L.X., Lu G.L., Pan H.G., Wang Q.D. Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of $La_xMg_{3-x}Ni_9$ ($x = 1.6–2.2$) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries. *J. Power Sources*. 2004. **129**: 358.
109. Wang L.B., Wang J.B., Yuan H.T., Wang Y.J., Li Q.D. An electrochemical investigation of $Mg_{1-x}Al_xNi$ ($0 \leq x \leq 0.6$) hydrogen storage alloys. *J. Alloys Compd.* 2004. **385**(1–2): 304.
110. Liu Y., Pan H., Gao M., Lei Y., Wang Q. Degradation mechanism of the La-Mg-Ni-based metal hydride electrode $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}Mn_{0.1}$. *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**: A1089.
111. Xie Z., Fu A., Chen Y., Pan F., Ding P. Effect of Al addition on microstructure and hydrogen diffusion capability of Mg_2Ni alloy. *J. Functional Mater.* 2006. **37**(4): 1.
112. Tuncel S., Hoffmann R.D., Heying B. New Intermetallic Compounds $Nd_4Co_2Mg_3$ and $Sm_4Co_2Mg_3$ an Intergrowth of AIB_2 and CsCl Related Slabs. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. **632**: 2017.
113. Zhang F., Luo Y., Deng A., Tang Zh., Kang L., Chen J. A study on structure and electrochemical properties of $(La,Ce,Pr,Nd)_2MgNi_9$ hydrogen storage electrode alloys. *Electrochim. Acta*. 2006. **52**: 24.
114. Ozaki T., Kanemoto M., Kakeya T., Kitano Y., Kuzuhara M., Watada M., Tanase S., Sakai T. Stacking structures and electrode performances of rare earth–Mg–Ni-based alloys. *J. Alloys Compd.* 2007. **446–447**: 620.
115. Fu J., Chen Y. Microstructure and electrochemical properties of Mg_2Ni substituted by Al, Ti. *Mater. Sci. Forum*. 2007. **546–549**: 455.
116. Tuncel S., Rodewald U.Ch., Matar S.F. New intermetallic compounds $RE_4Co_2Mg_3$ ($RE = Pr, Ce, Tb, Dy$) – Syntheses, Structure, and Chemical Bonding. *Z. Naturforsch.* 2007. **62b**: 162.
117. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Phase relationships of the La-Ni-Mg system at 500°C from 66.7 to 100 at. % Ni. *J. Alloys Compd.* 2007. **439**: 109.
118. Denys R.V., Zavaliv I.Yu., Paul-Boncour V., Beresovets V.V., Koval'chuk I.V. New Mg-M-Ni (M = Mn, Ti, Al) alloys as efficient hydrogen storage materials. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. (2007, Sudak, Ukraine). P. 332.
119. Bobet J.-L., Lesportes P., Roquefere J.-G., Chevalier B., Asano K., Sakaki K., Akiba E. A preliminary study of some “pseudo-AB₂” compounds: $RENi_4Mg$ with RE=La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32**: 2422.
120. Chotard J.-N., Sheptyakov D., Yvon K. Hydrogen induced site depopulation in the $LaMgNi_4$ -hydrogen system. *Z. Kristallogr.* 2008. **223**: 690.

121. Okonska I., Nowak M., Jankowska E., Jurczyk M. Hydrogen storage by Mg-based nanomaterials. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. **18**: 627.
122. Jurczyk M., Smardz L., Okonska I., Jankowska E., Novak M., Smardz K. Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. **33**(1): 374.
123. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M., Denys R.V., Zavaliv I.Yu. Thermal stability and H-desorption properties of $Mg_3MnNi_2H_x$ prepared by reactive mechanical alloying of powders Mg, Mn, Ni in H_2 -atmosphere. In: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Netherlands*. 2008. P. 467.
124. Chotard J.N., Sheptyakov D., Yuon K. Hydrogen induced site depopulation in the $LaMgNi_4$ hydrogen system. *Z. Kristallorg.* 2008. **223**: 690.
125. Wang Z.M., Ni C., Zhou H., Yao Q. Structural characterization of $REMgNi_4$ type compounds. *Mater. Characterization*. 2008. **59**(4): 422.
126. Lin C.Y. Effect of Mg_3MnNi_2 on the electrochemical and hydrogenation properties of Mg_2Ni alloy: Master's thesis (Jhongli , Taiwan. R.O.C., 2008)
127. Xie Z.M., Pan F.S., Xiang Y.F., Chen Y. Synergistic effects of Al and Cr addition on microstructure of Mg_2Ni hydrogen storage alloy. *Mat. Science Forum*. 2009. **610–613**: 960.
128. Parente A., Nale A., Catti M., Kopnin E., Caracino P. Hydrogenation properties of Mg_2AlNi_2 and mechanical alloying in the Mg-Al-Ni system. *J. Alloys Compd.* 2009. **477**(1-2): 420.
129. Denys R.V., Riabov A.B., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Solberg J.K., Yartys V.A. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg–Mm–Ni after reactive ball milling in hydrogen. *Acta Mater.* 2009. **57**(13): 3989.
130. Férey A., Cuevas F., Latroche M., Knosp B., Bernard P. Elaboration and characterization of magnesium-substituted La_5Ni_{19} hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni-MH battery. *Electrochim. Acta*. 2009. **54**: 1710.
131. Roquefere J.G., Matar S. F., Bobet J.L., Huot J. X-ray/neutron diffraction studies and ab initio electronic structure of $CeMgNi_4$ and its hydride. *Solid State Sci.* 2009. **11**(1): 1971.
132. Denis R.V., Beregovets V.V., Kovalchuk I.V., Paul-Boncourt V., Cherni R., Zavaliv I. Yu. Structure and hydrogen sorption properties of new compounds and alloys based on magnesium. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials*. 2009. P. 40. [in Ukrainian].
133. Tuncel S., Roquefere J.G., Stan C., Louis B.J., Chevalier B., Gaudin E., Hoffmann R.-D., Rodewald U.Ch., Pöttgen R. Rare earth metal rich magnesium compounds RE_4NiMg ($RE = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) – Synthesis, structure, and hydrogenation behavior. *J. Solid State Chem.* 2009. **182**(2): 229.
134. Couillaud S., Linsinger S., Duée C., Rougier A., Chevalier B., Pöttgen R., Bobet J.L. Hydrogenation behavior of the solid solutions $RE_4NiMg_{1-x}Al_x$ and $RE_{4-y}NiMg_{1+y}$ with $RE = Gd$ and Y . *Intermetallics*. 2010. **18**(6): 1115.
135. Huang L.W., Elkedi O., Jarzebski M., Hamzaoui R., Jurczyk M. Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys prepared by mechanical alloying. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**(13): 6794.
136. Hsu F.K., Lin C.K., Lee S.L., Bor H.Y. Effect of Mg_3MnNi_2 on the electrochemical characteristics of Mg_2Ni electrode alloy. *J. Power Sources*. 2010. **195**(1): 374.
137. Denys R.V., Zavaliv I.Yu., Paul-Boncour V., Beregovets V.V., Koval'chuk I.V., Riabov A.B. New Mg-Mn-Ni alloys as efficient hydrogen storage materials. *Intermetallics*. 2010. **18**(8): 1579.
138. Hsu F.K., Hsu C.W., Chang J.K., Lin C.K., Lee S.L., Jiang C.E. Structure and hydrogen storage properties of $Mg_2Cu_{1-x}Ni_x$ ($x = 0 - 1$) alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**(24): 13247.
139. Ölmez R., Çakmak G., Öztürk T. Combinatorial search for hydrogen storage alloys: Mg-Ni and Mg-Nb-Ti. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**(21): 11957.
140. Denis R.V., Beregovets V.V., Zavaliv I.Yu. Magnesium-based sorbent materials. In: *Fundamental problems of water energy*. (Kyiv: Vidavnitstvo "KIM", 2010). P. 245. [in Ukrainian].
141. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Khizhun O.Yu., Solonin Yu.M. Mechanochemical synthesis of materials - sorbents in water. In: *Fundamental problems of water energy*. (Kyiv: Vidavnitstvo "KIM", 2010). P. 218. [in Ukrainian].
142. Denys R.V., Poletaev A.A., Solbeerg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. $LaMg_{11}$ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior. *Acta Materialia*. 2010. **58**(7): 2510.
143. Wang J.-W., Yang F., Fan T.W., Tang B.-Yu. Peng Li.-M., Ding W.-J. Theoretical investigation of new type of ternary magnesium alloys $AMgNi_4$ ($A = Y, La, Ce, Pr$ and Nd). *Physica B*. 2011. **406**(6–7): 1330.
144. Liu Y., Cao Y., Huang L., Gao M., Pan H. Rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries. *J. Alloys Compd.* 2011. **509**(3): 675.
145. Linsinger S., Eul M., Schwickert Ch., Decourt R., Chevalier B., Rodewald U.Ch., Bobet J.-L., Pöttgen R. Structure, homogeneity ranges, magnetic, and electrical properties of the ordered Laves phases $RENi_4Mg$ with $MgCu_4Sn$ type structure. *Intermetallics*. 2011. **19**(10): 1579.

146. Huang L.W., Elkedi O., Hamzaoui R. First principles investigation of the substitutional doping of Mn in Mg₂Ni phase and the electronic structure of Mg₃MnNi₂. *J. Alloys Compd.* 2011. **509**(1): S328.
147. Wang B., Zhu L. Electronic structure and bonding characteristic of LaMgNi₄H₄. *Adv. Mater. Res.* 2011. **160-162**: 876.
148. Zhang J., Villeroy B., Knosp B., Bernard P., Latroche M. Structural and chemical analyses of the new ternary La₅MgNi₂₄ phase synthesized by spark plasma sintering and used as negative electrode material for Ni-MH batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**(6): 5225.
149. Gao J., Yan X.L., Zhao Z.Y., Chai Y.J., Hou D.L. Effect of annealed treatment on microstructure and cyclic stability for La–Mg–Ni hydrogen storage alloys. *J. Power Sources*. 2012. **209**: 257.
150. Iwase K., Terashita N., Mori K., Tsunokake Sh., Ishigaki T. Crystal structure and cyclic properties of hydrogen absorption-desorption in Pr₂MgNi₉. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**(23): 18095.
151. Terashita N., Sakaki K., Nakamura Y., Akiba E. Hydrogenation properties of ternary intermetallics compounds Mg_{2-x}Pr_xNi₄. *Mater. Trans.* 2012. **53**(3): 513.
152. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V. Sorption properties of hydrogen in magnesium intermetallic compounds. *Metallophysics and latest technologies*. 2012. **34**(7): 883.
153. Denys R.V., Riabov A.B., Černy R., Kovalchuk I.V., Zavaliv I.Yu. New CeMgCo₄ and Ce₂MgCo₉ compounds: Hydrogenation properties and crystal structure of hydrides. *J. Solid State Chem.* 2012. **187**: 1.
154. Matysina Z.A., Botsva N.P., Elina E.V., Devyatkin M.E. Investigation of hydrogen sorption isotherms in the system of magnesium intermetallic compounds. *Bulletin of the Dnepropetrovsk National University. Olesya Gonchar. Series "Physics. Radioelectronics*. 2013. **34**: 5.
155. Tan J., Zeng X., Zou J., Wu X., Ding W. Preparation of LaMgNi_{4-x}Co_x alloys and hydrogen storage properties. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2013. **23**(8): 2307.
156. Hu W.K., Denys R.V., Nwakwo C.C., Holm T., Maehlen J.P., Solberg J.K., Yartys V.A. Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free La₂MgNi₉ anode for Ni-metal hydride batteries. *Electrochim. Acta*. 2013. **96**: 27.
157. Zhang L., Han Sh., Li Y., Liu J., Zhang J., Wang J., Yang Sh. Formation mechanism, phase structure and electrochemical properties of the La–Mg–Ni-based multiphase alloys by powder sintering LaNi₅ and LaMgNi₄. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. **38**(25): 10431.
158. Latroche M., Cuevas F., Hu W.-K., Sheptyakov D., Denys R.V., Yartys V.A. Mechanistic and kinetic study of the electrochemical charge and discharge of La₂MgNi₉ by in situ powder neutron diffraction. *J. Phys. Chem. C*. 2014. **118**(23): 12162.
159. Li R., Shen J., Tian F. A theoretical study of the thermodynamic properties of YM_gX₄ (X = Co, Ni, Cu) compounds. *AIP Adv.* 2014. **4**(9): 097123-3.
160. Shtender V.V., Denis R.V., Paul-Boncour V., Riabov A.B., Zavaliv I.Yu. Hydrogenation properties and crystal structure of YMgT₄ (T = Co, Ni, Cu) compounds. *J. Alloys Compd.* 2014. **603**: 7.
161. Shtender V.V., Denis R.V., Paul-Boncour V., Verbovytskyy Yu.V., Zavaliv I.Yu. Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of NbMgNi₄ alloy. *J. Alloy Compd.* 2015. **639**: 526.
162. Song W., Li J., Zhang T., Hou X., Kou H. Formation mechanism of tetrahedral MgYNi₄ phase. *Mater. Lett.* 2015. **145**: 193.
163. Zhang Y., Yuan Z., Yang T., Qi Y., Zhao D. Effect of mechanical grinding on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg-Ni-Y alloy. *J. Solid State Electrochem.* 2015. **19**(4): 1187.
164. Shtender V., Paul-Boncourt V., Denis R., Zavaliv I. Synthesis and hydrogenation of alloys R₄Mg₃Co₂ (R = Nd, Tb). *Bulletin of Lviv University. The series is chemical*. 2015. **1**(56): 138.
165. Shtender V.V., Denis R.V., Paul-Boncour v., Zavaliv I.Yu., Verbovytskyy Yu.V., Taylor D.D. Crystal structure, hydrogen absorption-desorption behavior and magnetic properties of the Nd_{3-x}Mg_xCo₉ alloys. *J. Alloys Compd.* 2017. **695**: 1426.
166. Smirnov A.A. *Molecular-kinetic theory of metals*. (Moscow: Nauka, 1966). [in Russian].
167. Smirnov A.A. *Theory of interstitial alloys*. (Moscow: Science, 1979). [in Russian].
168. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Shchur D.V. *Solubility of impurities in metals, alloys, intermetallics, fullerenes*. (Dnepropetrovsk: Science and education, 2006). [in Russian].
169. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Shchur D.V., Viziroglu A., Viziroglu T.N., Zolotarenko A.D., Zolotarenko An.D. *Hydrogen in crystals*. (Kyiv: "KIM", 2017). [in Russian].

Надійшла 26.05.2023, прийнята 05.09.2023