

ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ У РЕАКЦІЯХ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Л. М. БОЙЧИШИН¹, О. М. ГЕРЦИК¹, М. О. КОВБУЗ¹,
Б. Я. КОТУР¹, В. К. НОСЕНКО²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка;

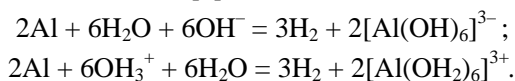
² Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Оцінено електрохімічну активність зразків аморфних металевих сплавів (АМС): Al₈₇Ni₈Y₅, Al₈₇Ni₈Y₄Gd₁, Al₈₇Ni₈Du₁Y₄ в лужних розчинах калій гідроксиду різної концентрації та вплив часткового заміщення Y на 1 at.% Gd або Du. Показано, що всі досліджені зразки під час циклічної поляризації в інтервалі потенціалів –1,2 до +1,0 V у водних розчинах КОН різних концентрацій (0,5...5,0) M є корозійнотривкими. Показано, що АМС-електроди, леговані 1 at.% Du, проявляють найвищу каталітичну активність у 4 M розчині КОН.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, корозія, електрокаталіз, термічне структурування.

Перспективною та широко досліджуваною науковою проблемою є синтез та акумулювання водню сплавами металів, а також вуглецевмісними матеріалами. Електрохімічний синтез водню можна регулювати шляхом зміни елементного складу електродів, концентрації електроліту, температури електрохімічної системи [1–7]. Особливо цікавими як каталізатори виділення водню є аморфні металеві сплави (АМС), які володіють високою корозійною тривкістю в широкому діапазоні рН. Важливим є акумулювання водню, яке відбувається на катоді з утворенням металогідридів.

Властивості АМС визначаються природою основного металу, а також композицією легувальних додатків [7–9]. Змінюючи елементний склад АМС, можна розширювати області їх застосування. Аморфні сплави на основі алюмінію використовують як протикорозійні покриття та конструкційні матеріали. АМС є корозійнотривкими у середовищах, рН яких є близьким до нейтрального, однак електроди на основі Al розчиняються у сильнолужних та кислих водних розчинах, внаслідок чого виділяється водень [9]:



АМС на основі алюмінію, леговані перехідним та рідкісноземельним металом (РЗМ) проявляють каталітичну дію в різних окиснювально-відновлювальних процесах, зберігаючи при цьому високу опірність до корозії [8, 9]. Відомо, що висока корозійна тривкість у різних середовищах досягається завдяки тому, що метал переходить у пасивний стан. Аморфні сплави Al–перехідний метал (ПМ)–РЗМ володіють високою корозійною стійкістю. Легувальні добавки збільшують тривкість до локальної корозії завдяки утворенню пасивної плівки з кращими захисними характеристиками, що змінюють кінетику розчинення поверхні, а також зменшують здатність пітингів швидко розчинитися [10]. Випадки низької

Контактна особа: Л. М. БОЙЧИШИН, e-mail: lboichyshyn@yahoo.com

корозійної тривкості часто пов'язані із зарядом на оксидній плівці, особливо зі ступенем її гідратації та пористості. Активні легувальні металічні елементи сприяють пасивації аморфних сплавів, хоч самі і не утворюють пасивувальних плівок як за корозії в активному стані, так і під час формування пасивувальної плівки, що складається із гідратованих оксид-гідроксидів. Однак, якщо ці елементи містяться в сплаві у надлишку, то, проникаючи в пасивувальну плівку, знижують її захисні властивості [11, 12]. Мета роботи – пошук нових корозійно-тривких електродних матеріалів для водневої енергетики.

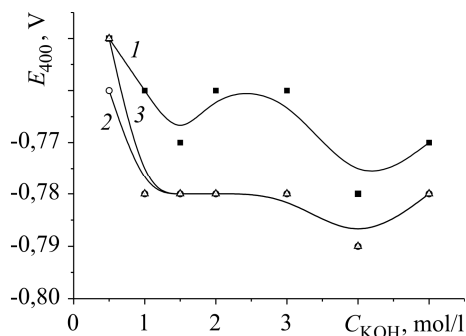
Матеріали і методика експерименту. Досліджували хімічну активність аморфних металевих сплавів на електродах з аморфної стрічки шириною 2 mm та товщиною 30 μm такого складу (at.%): $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ та $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$, які отримані шляхом швидкого гартування розплаву на поверхні мідного барабана, що обертається з високою швидкістю (40 m/s). Електрохімічні дослідження виконували у водних розчинах КОН концентрацією 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 М. АМС отримали в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ [13].

Для електрохімічних досліджень АМС-електродів використовували три-електродну схему: робочий електрод – пластинка аморфного матеріалу площею 0,15 cm^2 , електрод порівняння – каломелевий, допоміжний – платиновий площею 5,4 cm^2 . За допомогою потенціостата Potentiostat type EP 20A контролювали встановлення стаціонарного потенціалу поверхні за розімкненого зовнішнього електричного кола в термостатованій комірці при 293 ± 1 К. Вольтамперометричні дослідження виконували в потенціодинамічному режимі. Вольтамперні (ВА) криві знімали від стаціонарного потенціалу поверхні у водних розчинах. Швидкість розгортки потенціалу 50 mV/s у діапазоні від $-1,2$ до $+1,0$ V. Морфологію оксидних шарів вивчали методом сканівної електронної мікроскопії. Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву виконані за допомогою електронного мікроскопа РЕММА-102-02 (лабораторія низькотемпературних досліджень). Дифракційні картини вихідного та використаного електродного матеріалу отримали на дифрактометрі STOE STADI P ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання в інтервалі кутів $10^\circ \dots 140^\circ$) у міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка.

Результати експерименту та їх обговорення. Хронопотенціометрично дослідили АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{P3M}_5$ у лужних розчинах КОН різної концентрації від 0,5 до 5 mol/l. Початкові значення потенціалів розімкнутого кола (ПРК) АМС-електродів зсуваються в катодний бік із ростом концентрації КОН. Однак вже за 400 s від початку потенціометричного дослідження результати (рис. 1) відповідають стабільним значенням E_{400} . Значення ПРК коливаються в межах від $-0,75$ до $-0,79$ V для всіх сплавів у межах концентрацій КОН від 0,5 до 5,0 mol/l. Стабільні значення ПРК АМС-електродів, складнолегованих Y, Gd та Y, Dy, є практично однаковими (рис. 1).

Рис. 1. Стабільні значення потенціалів розімкнутого кола АМС-електродів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (2) та $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (3) у водних розчинах КОН різної концентрації, $T = 293$ К.

Fig. 1. Stable values of the open-circuit potentials of amorphous metallic alloys (AMA) electrodes $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (2) and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (3) in the aqueous KOH solutions of different concentrations, $T = 293$ K.



Отже, аморфна структура, введення у склад нікелю та РЗМ стабілізують корозійну тривкість алюмінієвих сплавів у сильнолужних середовищах порівняно з кристалічними алюмінієвими сплавами [6–9]. Слід зазначити, що присутність Y та Gd або Y та Dy призводить до зсуву стабільного значення ПРК у катодний бік, однак концентрація розчину КОН не впливає суттєво на його значення, яке становить $-0,78$ V.

Якщо однією з вимог до електродів виділення водню є їх корозійна тривкість у розчинах КОН різної концентрації, то для промислового використання не менш важливим є зниження концентрації КОН за збереження електродокаталітичної активності електродів. Тому методом вольтамперометрії досліджено корозійну тривкість АМС-електродів у межах поляризації від $-1,2$ до $+1,0$ V. Час анодної поляризації становив 540 s, тобто 10 циклів. Результати корозійних досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Струми (i_{corr}) та потенціали (E_{corr}) АМС-електродів у водних розчинах КОН різної концентрації ($T = 298$ K) за 1 і 10 cycles поляризації

АМС	Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅		Al ₈₇ Ni ₈ Y ₄ Dy ₁		Al ₈₇ Ni ₈ Y ₄ Gd ₁		Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅		Al ₈₇ Ni ₈ Y ₄ Dy ₁		Al ₈₇ Ni ₈ Y ₄ Gd ₁	
	1 cycle						10 cycles					
	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}$, A/cm ²	E_{corr} , V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}$, A/cm ²
0,5	-0,76	0,001	-0,60	0,10	-0,72	1,37	-0,58	0,05	-0,56	0,023	-0,61	0,024
1	-0,61	0,14	-0,62	0,045	-0,62	0,06	-0,63	2,30	-0,74	0,19	-0,72	0,10
2	-0,66	0,08	-0,66	0,24	-0,64	0,14	-0,71	0,53	-0,74	0,37	-0,76	0,42
3	-0,64	0,32	-0,67	0,35	-0,67	0,22	-0,98	1,13	-0,74	0,64	-0,77	0,30
4	-0,67	0,56	-0,66	0,33	-0,67	0,12	-0,97	1,48	-0,77	0,01	-0,77	0,01
5	-0,87	0,01	-0,78	0,01	-0,82	0,001	-1,30	0,15	-0,80	0,10	-0,80	1,20

Досліджено [7, 10] корозійну тривкість кристалічного алюмінію в 4 М водному КОН і показано, що густина струму корозії становить $15,7$ mA/cm², потенціал корозії $-1,5$ V. Як бачимо (табл. 1), досліджувані АМС-електроди є значно стійкішими у розчинах КОН порівняно з кристалічним алюмінієм. З одержаних результатів видно, що десятиразова поляризація АМС-електродів (540 s) призводить до зниження корозійної тривкості, найбільш термодинамічно легко відбуваються реакції окиснення у водному розчині 5 М КОН. Згідно з діаграмами Пурбе, встановили, що в сильнолужних середовищах утворюються алюмогідроксиди калію, які за подальшої розгортки потенціалу утворюють пасивувальні шари Al(OH)₃. Оксидно-гідроксидні покриви гальмують вихід іонів у розчин, тобто струми корозії знижуються. Десятиразова поляризація АМС-електродів у межах потенціалів від $-1,2$ до $+1,0$ V та присутність РЗМ у складі АМС призводить до зсуву потенціалів корозії в катодний бік на $0,09$ V у межах часового періоду 540 s.

Отже, вольтамперометрично встановили, що АМС на основі алюмінію володіють високою корозійною тривкістю в сильнолужних середовищах, зокрема АМС Al₈₇Ni₈Y₅, Al₈₇Ni₈Y₄Dy₁, Al₈₇Ni₈Y₄Gd₁ є стійкими у 4 М водному розчині КОН на відміну від кристалічного Al [7].

З експериментальних досліджень встановили, що в катодній ділянці потенціалів $-1,2 \dots -0,7$ V інтенсивно виділяється H_2 . Виконали сторазову поляризацію АМС-електродів на цій ділянці потенціалів (рис. 2a) і визначили із вольтамперних кривих густину струмів (рис. 2b) та швидкість виділення водню, які описують рівнянням Тафеля [11, 12]. Слід зазначити, що на усіх АМС-електродах активно виділяється водень у 4,0 М розчині КОН. Важливою характеристикою у електрохімічному генеруванні водню на металевих електродах є перенапряга, яка повинна бути якнайменшою. Для всіх трьох сплавів електрохімічне виділення водню відбувається в околі потенціалів $-0,8$ V, тому, враховуючи стабільні значення вільних потенціалів (табл. 1), перенапряга реакції виділення водню наближається до 0 V.

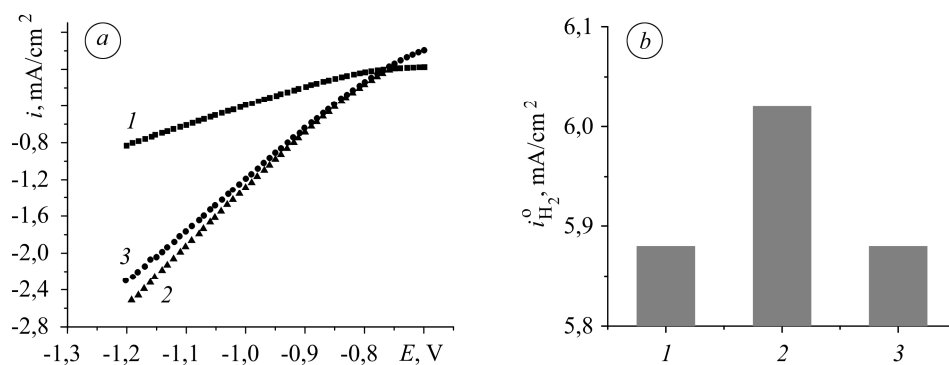


Рис. 2. Поляризаційні криві (a) та густина струмів обміну (b) виділення водню на АМС-електродах різного складу у 4,0 М водному розчині КОН за 100 cycles поляризації: 1 – $Al_{87}Ni_8Y_5$; 2 – $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$; 3 – $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$.

Fig. 2. Polarization curves (a) and current densities (b) of hydrogen evolution on AMC-electrodes of various composition in the 4.0 M KOH aqueous solution for 100 cycles polarization: 1 – $Al_{87}Ni_8Y_5$; 2 – $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$; 3 – $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$.

Густина струмів виділення водню на усіх трьох електродах коливається в межах $5,88 \dots 6,02$ mA/cm², а швидкість виділення H_2 на АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ становить 0,55 V, на $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ – 0,17 V, на $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ – 0,19 V. Часткове заміщення ітрію у АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ на гадоліній чи диспрозій призводить до зміни механізму лімітувальної стадії виділення водню зі стадії розряду на стадію рекомбінації [10].

Приповерхневі шари глибиною біля 100 Å та елементний склад АМС-електродів після електрохімічного виділення водню досліджено методом сканівної електронної мікроскопії (рис. 3).

Слід зазначити, що внаслідок електрохімічної реакції АМС-електродів у лужному середовищі спостерігали водневе окрихчення поверхні. Легування диспрозієм чи гадолінієм (рис. 3) призводить до зменшення гомогенних областей. Крім того, на мікрофотографіях АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ та $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ помітили темні дрібнодисперсні ділянки, що зумовлено зміною фазового складу.

Довгий контакт (1 h) АМС-електродів з 4 М КОН при 293 К стимулює вихід РЗМ та Ni на поверхневі шари, що з достатньою точністю визначають енергодисперсійним методом (табл. 2).

Низький вміст Al після тривалої поляризації в агресивному середовищі очевидно пояснюється утворенням стійких кисневмісних сполук як базового, так і легувальних металів.

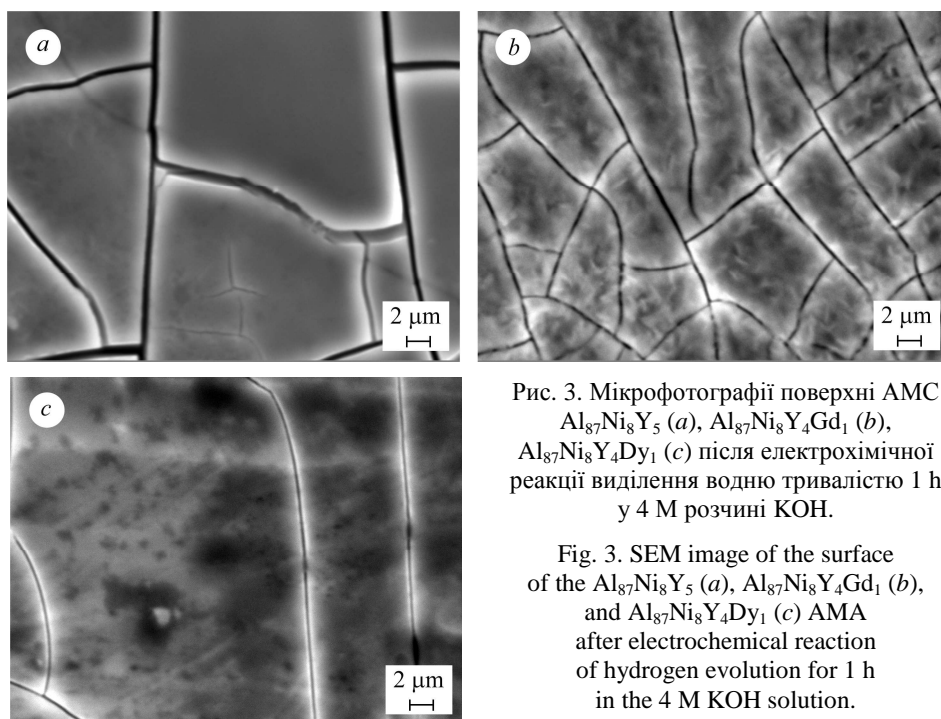


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (a), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (b), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (c) після електрохімічної реакції виділення водню тривалістю 1 h у 4 М розчині КОН.

Fig. 3. SEM image of the surface of the $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (a), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (b), and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (c) AMA after electrochemical reaction of hydrogen evolution for 1 h in the 4 M KOH solution.

Таблиця 2. Елементний склад АМС-електродів після поляризації (1 h) в межах $-1,2 \dots -0,7$ V в 4 М розчині КОН

АМС	Елементний склад, at. %					
	Al	Ni	Y	Dy	Gd	Кисневмісні сполуки
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	8,1	33,1	12,3	–	–	46,5
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$	27,9	22,7	10,6	2,5	–	36,3
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$	28,9	18,8	8,8	–	6,9	36,6

Відпрацьовані АМС-електроди системи Al–Ni–PЗМ досліджено дифрактометричним методом, результати якого наведені на рис. 4. Ювенільні електроди володіють аморфною структурою: гало при $2\theta = 40^\circ$ [13–15]. Два невеликих передмаксимуми в області $2\theta = 10^\circ \dots 20^\circ$ вказують на групування кластерів в аморфній матриці [13, 16]. Дифрактограми відпрацьованих АМС-електродів дещо змінюють форму, зокрема, практично зникають передмаксимуми та підвищується інтенсивність за малих кутів.

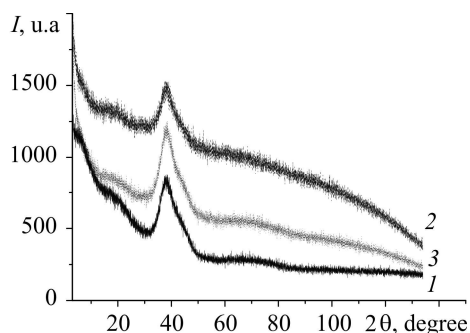


Рис. 4. Дифрактограми після використання АМС-електродів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (2) та $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (3) у 4 М розчині КОН.

Fig. 4. Diffraction patterns after using the $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (2) and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (3) AMA-electrodes in the 4 M KOH solution.

Зміна профілю дифрактограм характеризує зміну як композиційного, так і топологічного ближнього порядку, аморфний стан сплавів при цьому зберігається.

ВИСНОВКИ

Потенціометрично встановлені рівноважні потенціали для досліджуваних АМС-електродів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ та $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ набувають значень $0,78 \pm 0,02$ V і є стабільними в діапазоні концентрацій від 1 до 5 mol/l. Показано, що потенціали корозії внаслідок десятиразової поляризації АМС-електродів зсуваються в катодний бік і зберігають практично стабільне значення в межах від $-0,7$ до $-0,8$ V в розчинах КОН усіх концентрацій, а введення у склад аморфного сплаву Ni, Dy та Y стабілізує корозійну тривкість у сильнолужних середовищах. Найактивнішим у реакції виділення водню виявився сплав легований 4 at.% Y та 1 at.% Dy, для якого густина струму обміну у реакції виділення водню $6,02$ mA/cm².

Методом електронної мікроскопії показано, що внаслідок електрохімічної реакції виділення водню спостерігається водневе окрихчення поверхні. Часткова заміна ітрію на диспрозій чи гадоліній призводить до подрібнення областей окрихчення. Крім того, на мікрофотографіях АМС $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ виявили темні дрібнодисперсні ділянки, зумовлені зміною фазового складу поверхні сплаву з ймовірним утворенням гідридів.

РЕЗЮМЕ. Оценено електрохимическую активность образцов аморфных металлических сплавов (АМС) $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_1\text{Y}_4$ в растворах калий гидроксида различной концентрации и влияние частичного замещения Y на 1 at.% Gd или Dy. Показано, что все исследованные образцы во время циклической поляризации в интервале потенциалов $-1,2$ до $+1,0$ V в водных растворах КОН различных концентраций (0,5...5,0) M являются коррозионно устойчивыми. Показано, что АМС-электроды легированные 1 at.% Dy проявляют наивысшую каталитическую активность в 4 M растворе КОН.

SUMMARY. The electrochemical activity of the samples of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$, and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_1\text{Y}_4$ amorphous metallic alloys in the solution of potassium hydroxide of different concentrations and the effect of partial substitution of Y on the 1 at.% of the Gd or Dy were estimated. It is shown that all studied samples are corrosion-resistant during cyclic polarization in the -1.2 to $+1.0$ V potential interval in the aqueous KOH solutions of different (0.5...5.0) M concentrations. It is determined that doped by 1 at.% of Dy AMA-electrodes show the highest catalytic activity in the 4 M KOH solution.

1. Eliaz N. and Eliezer D. An overview of Hydrogen Interaction with Amorphous Alloys // *Advanc. Perform. Mat.* – 1999. – **6**. – P. 5–31.
2. *Elektrokatalytic* behaviour of Co–Ni–R (R = Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium / F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borsoni, E. Angeline // *Int. J. Hydrogen energy.* – 2008. – **33**. – P. 6696–6703.
3. *Electrocatalytic* evolution of hydrogen on amorphous Fe–Nb–B–Rare–Earth–Metal electrodes from alkaline solutions / L. M. Boichyshyn, O. M. Hertsyk, M. A. Kovbus, T. G. Pereverzeva, and B. Ya. Kotur // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2014. – **87**, № 1. – P. 62–69.
4. *Stable* and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction / S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, and Y. Kiros // *Intern. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – **38**, № 26. – P. 11484–11495.
5. *Electrochemical* performance of Ni–RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium / M. A. Dominguez-Crespo, A. M. Torre-Huerta, B. Brachetti-Sibaja, and A. Flores-Vela // *Corr. Sci.* – 2011. – **36**. – P. 135–151.
6. Liang Fan, Huimin Lu, and Jing Leng. Performance of fine structured aluminum anodes in neutral and alkaline electrolytes for Al-air batteries // *Electrochim. Acta.* – 2015. – **165**. – P. 22–28.

7. *Electrochemical investigation of surface area effects on PVD Al–Ni as electrocatalyst for alkaline water electrolysis* / C. Kjartansdóttir, M. Caspersen, S. Egelund, and P. Moller // *Electrochim. Acta.* – 2014. – **142**. – P. 324–335.
8. *Effect of thermally induced relaxation on passivity and corrosion of an amorphous Al–Co–Ce alloy* / N. R. Tailleart, R. Huang, T. Aburada, D. J. Horton, and J. R. Scully // *Corr. Sci.* – 2012. – **59**. – P. 238–248.
9. *Crystallization and corrosion resistance of as-spun (Al₈₆Ni₉La₅)₉₈Zr₂ amorphous alloy* // J. G. Lin, W. W. Wang, X. Q. Wu, J. H. Lei, and S. Yin // *J. Alloys and Comp.* – 2009. – **478**, № 1–2. – P. 763–766.
10. *Нанокристалізація і властивості аморфних сплавів систем Al–РЗМ–Ni та Al–РЗМ–Ni–Fe* / Л. М. Бойчишин, О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, Т. Г. Переверзева, Б. Я. Котур // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2012. – **48**, № 4. – С. 127–131.
(Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Pereverzeva T. H., and Kotur B. Ya. Properties of amorphous alloys of Al–REM–Ni and Al–REM–Ni–Fe systems with nanocrystalline structure // *Materials Science.* – 2013. – **48**, № 4. – P. 555–559.)
11. *Czech E. and Troczynski T. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water* // *Int. J. Hydrogen energy.* – 2010. – **35**. – P. 1029–1037.
12. *Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg–Al–RE alloys (RE = Ce, Er)* / F. Rosalbino, E. Angelini, S. De Negri, A. Saccone, and S. Delfino // *Intermetallics.* – 2006. – **14**. – P. 1487–1492.
13. *Viscosity of glass forming Al₈₆Ni₈(La/Ce)₆, Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄(Y/Tb)₂ melts* / V. I. Lad'yanov, A. L. Bel'tykov, S. G. Men'shikova, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, and V. A. Mashira // *Phys. and Chem. of Liquids.* – 2008. – **46**, № 1. – P. 71–77.
14. *Influence of Structurization of Amorphous Metallic Alloys Al₈₇Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y} (x = 0, 1, 5; y = 0, 4) on Their Mechanical Properties* / L. Boichyshyn, M. Kovbuz, O. Hertsyk, V. Nosenko, and B. Kotur // *Phys. Sol. State.* – 2013. – **55**, № 2. – P. 243–246.
15. *Influence of Gd and Fe on crystallization of Al₈₇Y₅Ni₈ amorphous alloy* / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, L. Bednarska, E. Łagiewka, and B. Kotur // *J. Non-Crystall. Sol.* – 2008. – **354**, № 27. – P. 3099–3106.
16. *Effects of mechanical compression and autoclave treatment on the backbone clusters in the Al₈₆Ni₉La₅ amorphous alloy* / Y. Liu, S. L. Ye, B. An, Y. G. Wang, Y. J. Li, L. C. Zhang, and W. M. Wang // *J. Alloys Comp.* – 2014. – **587**. – P. 59–65.

Одержано 30.03.2015