

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Стецьків Андрій Остапович

УДК 546.3-34.46.56.815

**СТРУКТУРНА ХІМІЯ СИЛІЦИДІВ, ГЕРМАНІДІВ ТА СТАНІДІВ
ЛУЖНИХ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Павлюк Володимир Васильович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Барчій Ігор Євгенович,
Ужгородський національний університет,
завідувач кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор
Гулай Любомир Дмитрович,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі
Українки, завідувач кафедри екології та охорони
навколишнього середовища

доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України, вчений секретар, завідувач відділу

Захист відбудеться «15» червня 2017 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія №2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5

Автореферат розісланий « » травня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток техніки та зростаючі енергетичні потреби людства істотно підвищують вимоги до розробки нових металічних матеріалів для різного типу енергозберігаючих та енергоперетворюючих систем.

Рідкісноземельні метали зараз набули широкого використання в інноваційних високотехнологічних виробництвах і є сировиною, яка має стратегічне значення. Вивчення рідкісноземельних металів, їхніх сплавів і сполук має велике теоретичне і практичне значення, оскільки матеріали на їх основі мають цілий ряд цінних властивостей, що призводить до їх широкого застосування в сучасній техніці. Особливо перспективні вони в енергетиці, металургії, приладобудуванні, авіабудуванні, атомній техніці, хімічній промисловості, радіоелектроніці, медицині. Актуальним є використання сплавів на основі РЗМ для накопичувачів водню та металогідридних джерел електричної енергії.

Літій та його сплави рекомендовані як матеріали для анодів хімічних джерел струму на основі неводних і твердих електролітів, у електроніці – як оптичні матеріали, у чорній та кольоровій металургії – для розкислювання та підвищення пластичності і міцності сплавів. Сплави Літію з різними металами є новими перспективними матеріалами в авіації та космонавтиці (через їх легкість). Часто їх використовують як легуючі домішки до різних матеріалів для покращення їх механічних характеристик і підвищення корозійної стійкості.

Натрій з багатьма металами утворює сплави, які відіграють важливу роль в науці і техніці. Зокрема, в хімічній промисловості їх використовують для отримання цілого ряду сполук, в металургійній промисловості – в якості відновника, в атомній енергетиці – в якості теплоносія. Сплави Калію із Натрієм, які зберігають рідкий стан при кімнатній температурі, застосовуються як теплоносії для реакторів на швидких нейтронах.

Сплави перехідних металів (Co, Ni, Cu, Zn та інші) можуть використовуватися в різних галузях техніки як конструкційні елементи, як матеріали з антифрикційними властивостями, із стійкістю до корозії або заданою електро- і теплопровідністю, в автомобіле- і вагонобудуванні, електротехнічній та приладобудівній промисловості, поліграфії тощо.

Si і Ge за своєю природою напівпровідники, чутливі як до зовнішніх впливів, так і до невеликих кількостей домішок. Це дає можливість використання їх у мікроелектроніці. Германіди і силіциди перехідних металів також володіють цікавими властивостями: напівпровідниковими, надпровідниковими та магнітними. Sn знайшов широке застосування завдяки своїй легкоплавкості, м'якості, ковкості, хімічній стійкості і здатності давати високоякісні сплави.

Основою для одержання матеріалів з заданим комплексом фізико-хімічних властивостей залишається вивчення діаграм фазових рівноваг багатоконпонентних систем, встановлення кристалічної структури сполук, які утворюються в цих системах та умов їх синтезу, комплексне дослідження властивостей сплавів. На відміну від систем з участю РЗМ, які інтенсивно вивчаються протягом останніх десятиліть, трьохкомпонентні системи з лужними металами є маловивченими. Чотирикомпонентні системи залишаються практично не дослідженими, тому назріла необхідність їх більш докладного дослідження та узагальнення накопичених

експериментальних результатів по діаграмах стану, кристалічних структурах і властивостях з метою встановлення особливостей фізико-хімічної взаємодії лужних металів із РЗМ-вмісними силіцидами, германідами і станідами та виявлення структурних закономірностей синтезованих багатокомпонентних фаз і їх зв'язку із фізико-хімічними властивостями як основи для пошуку областей їх практичного використання.

Зв'язок програми з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в рамках наукового напряму кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науковими програмами Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напряму "Хімія" за держбюджетними темами «Інтерметаліди для анодів літій-іонних та металогідридних батарей», номер держреєстрації 0111U001089 (2011-2012 рр.), «Енергоємні електроди на основі інтерметалідів для літійових і металогідридних батарей», номер держреєстрації 01113U003056 (2013-2014 рр.), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями», номер держреєстрації 0115U003257 (2015-2017 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є комплексне дослідження взаємодії лужних металів із силіцидами, германідами та станідами рідкісноземельних металів у потрійних та четвірних системах, визначення кристалічної структури отриманих інтерметалідів, розробка основних положень кристалохімії інтерметалідів, які містять лужні метали, вивчення електрохімічних властивостей з метою створення нових перспективних неорганічних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети і розв'язання наукової проблеми щодо встановлення особливостей фізико-хімічної взаємодії лужних металів із РЗМ-вмісними силіцидами, германідами і станідами та структурних закономірностей синтезованих багатокомпонентних фаз необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Синтез РЗМ- та ЛМ-вмісних тетрарних силіцидів, германідів та станідів, вивчення їх фазового складу та дослідження діаграм фазових рівноваг в потрійних та четвірних системах.
2. Систематика сполук та виявлення взаємозв'язку між характером взаємодії та хімічною природою компонентів.
3. Вивчення кристалічної структури нових сполук рентгенівськими методами монокристалу і порошку та проведення обчислення електронних структур.
4. Кристалохімічний аналіз і систематика структурних типів досліджуваних сполук з метою встановлення взаємозв'язків і спорідненості між ними та раніше відомими, формування загальних правил їх реалізації.
5. Вивчення електрохімічних властивостей сполук та встановлення областей їх використання.
6. Виявлення зв'язків між складом сполук, їх структурою і властивостями.

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у потрійних та четвірних системах лужних металів з РЗМ, перехідними металами та *p*-елементами IV групи (Si, Ge, Sn) і кристалохімічні особливості структур сполук цих систем.

Предмет дослідження: фазові діаграми стану досліджуваних систем, кристалічні структури тернарних і тетрарних силіцидів, германідів та станідів, їхній кристалохімічний аналіз та електрохімічні властивості.

Методи дослідження: електродугова плавка, індукційна плавка в танталових контейнерах та гомогенізуючий відпал синтезованих зразків; рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи методами порошку та монокристалу, мікроструктурний аналіз для встановлення фазових рівноваг і областей гомогенності сполук, визначення параметрів елементарних комірок і просторового розміщення атомів; рентгеноспектральний аналіз для уточнення хімічного складу сполук, волюметричне визначення густини сплавів для підтвердження їхнього складу; полуменева фотометрія для визначення вмісту Літію у зразках, електронно-зондовий мікроаналіз для встановлення молярного співвідношення елементів у сплавах. Поміри фізико-хімічних властивостей утворених фаз: дослідження абсорбції і десорбції за допомогою методу Сівертса; термічний аналіз, термогравіметрія і диференційна скануюча калориметрія для встановлення термічної і корозійної стійкості, стійкості до окиснення і термічної стабільності на повітрі; термічне та електрохімічне літіювання для вивчення електродних матеріалів для літій-іонних джерел струму.

Наукова новизна одержаних результатів.

У роботі вперше:

- Побудовано ізотермічні перерізи при температурі 400 °С потрійних систем {La, Tb, Dy}-Li-Si, {La, Nd}-Li-Ge, {Y, Ce, Eu, Tb}-Li-Sn.
- Побудовано частини діаграм фазових рівноваг при температурі 400 °С почотвірних систем в областях із великим вмістом *p*-елемента {La, Sm}-Li-Co-Si, Tm-Li-Co-Sn, La-Li-Ni-Si, {La, Pr, Nd}-Li-Ni-Ge, {La, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}-Li-Ni-Sn.
- Підтверджено існування 93 сполук та уточнено кристалічні структури для 65 фаз у досліджених системах і споріднених до них.
 - Синтезовано 131 сполуку, для 122 з них встановлено кристалічну структуру.
 - Розшифровано і описано 5 нових структурних типів інтерметалічних сполук.
 - Вивчено фізико-хімічні властивості окремих сполук (гідрогенсорбційна ємність, розрядна ємність, оборотність процесу літіювання/делітіювання, корозійна та термічна стійкість, стійкість до окислення на повітрі).
 - Систематизовано інтерметаліди, які утворюються у досліджених нами системах, базуючись на концепції електронної локалізації як причини утворення хімічного зв'язку.
 - Показано, що у більшості знайдених сполук, окрім основного металічного зв'язку, є деяка частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного.
 - Встановлено, що іонізація атомів може приводити до утворення структур з одноатомними та з багатоатомними полікатіонами/поліаніонами, з шаруватими 2D та 3D полікатіонами/поліаніонами.
 - Виявлено, що збільшення кількості компонентів у системі не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним явищем утворення твердих розчинів та збільшується вклад інших взаємодій (іонних, ковалентних), окрім основного металічного типу зв'язку.

Практичне значення одержаних результатів

- Результати дослідження систем РЗМ- {Li, Na, K}- {Co, Ni, Cu, Zn}- {Si, Ge, Sn} розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії про особливості

взаємодії компонентів в системах з лужними, рідкісноземельними, перехідними металами та *p*-елементами IV групи.

➤ Систематичний аналіз фазових діаграм стану та структурних типів сполук у досліджених системах дозволяє передбачити склади і структуру сполук у споріднених системах, які ще не досліджувалися і спрогнозувати їх властивості.

➤ Отримані результати дослідження фізико-хімічних властивостей нових сполук будуть корисними при розробці нових гідрогенсорбційних матеріалів, а також високоенергоємних електродних матеріалів для металогідридних та літій-іонних джерел струму.

➤ Одержані експериментальні дані можуть застосовуватися як довідковий матеріал у галузях неорганічної хімії, матеріалознавства та кристалохімії.

Особистий внесок здобувача. Формулювання наукового напряму, обґрунтування ідеї, постановка завдань, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація і узагальнення результатів є особистим внеском дисертанта. Автор особисто провів критичний аналіз літературних даних з теми дисертації. Здобувач проводив синтез зразків, подальше їх дослідження за допомогою рентгенофазового, рентгеноструктурного (методи монокристалу і порошку), мікроструктурного, локального рентгеноспектрального аналізів, побудову фазових діаграм, розшифровку кристалічних структур, аналіз отриманих результатів і систематику кристалічних структур отриманих сполук.

Частина експериментальних результатів отримана при безпосередній участі автора разом з кандидатами хімічних наук О.Я. Зелінською, І.І. Тарасюком, І.В. Ощиповським (ЛНУ імені Івана Франка). Масиви експериментальних інтенсивностей окремих полікристалічних зразків отримані в м.Ченстохова (Польща) спільно з доктором Р. Мішталъ. Масиви експериментальних інтенсивностей монокристалів одержані в Інституті хімії, охорони навколишнього середовища та біотехнології Академії Яна Длугоша (м.Ченстохова, Польща) спільно з доктором Б. Рожджинською-Келбік. Термічний аналіз, термогравіметрія і диференційна скануюча калориметрія проводилася спільно з доктором П. Сіємйоном (м.Ченстохова, Польща). Дослідження електрохімічних властивостей окремих сполук проведено в Інституті хімії, охорони навколишнього середовища та біотехнології Академії Яна Длугоша (м.Ченстохова, Польща) та в ЛНУ імені Івана Франка разом з доктором В. Прохвіч та магістрами Г. Ковальчиком і В. Корданом.

Автор висловлює глибоку подяку науковому консультантові, лауреату Державної премії в галузі науки і техніки, заслуженому професору ЛНУ імені Івана Франка, д.х.н., проф. Павлюку В.В., який ініціював проведення цієї роботи і брав безпосередню участь у її плануванні і обговоренні одержаних результатів, а також чл.-кор. НАНУ, лауреату Державної премії в галузі науки і техніки, д.х.н., проф. Гладишевському Р.Є. і лауреату Державної премії в галузі науки і техніки, д.х.н., проф. Котуру Б.Я. за участь в обговоренні результатів.

Апробація результатів дослідження. Основні положення і результати роботи були представлені на XVIII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2012), I Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми фізики, хімії та біології. ФізХімБіо - 2012» (Севастополь, 2012), XIV міжнародній науковій конференції «Львівські хімічні читання - 2013» (Львів, 2013), XII-th

International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2013), міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства» (Макіївка, 2013), II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасні проблеми природничих наук та методики викладання» (Ніжин, 2013), II науково-практичній конференції з міжнародною участю «Бабенківські читання - 2013» (Івано-Франківськ, 2013), II Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми фізики, хімії та біології. ФізХімБіо - 2013» (Севастополь, 2013), XI Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Наука України. Перспективи та потенціал» (Київ, 2014), VI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасна наука: теорія і практика» (Запоріжжя, 2014), XII Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Наука України. Перспективи та потенціал» (Одеса, 2015), V Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Наукова дискусія: теорія, практика, інновації» (Київ, 2015), міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук» (Одеса, 2015), II науково-практичній конференції з міжнародною участю «Природничі читання» (Чернівці, 2015), XV міжнародній науковій конференції «Львівські хімічні читання - 2015» (Львів, 2015), VII міжнародній науково-практичній конференції «Сучасна наука: теорія і практика» (Київ, 2015), XX-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2015), II Міжнародній науково-практичній конференції «Наука України: проблеми сьогодення та перспективи розвитку» (Київ, 2015), III науково-практичній конференції з міжнародною участю «Бабенківські читання - 2015» (Івано-Франківськ, 2015), VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасна наука: теорія і практика» (Запоріжжя, 2015), III Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи розвитку сучасної науки» (Харків, 2015), VI міжнародній науково-практичній конференції «Наукова дискусія: теорія, практика, інновації» (Київ, 2016), II міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук» (Ужгород, 2016), III міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи розвитку сучасної науки» (Чернігів, 2016), III міжнародній науково-практичній конференції «Природничі читання» (Чернівці, 2016), IV міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми сучасної науки» (Одеса, 2016), XIII-th International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2016), на звітних наукових конференціях викладачів та співробітників Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 2013-2016 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 52 наукові праці, з них 25 статей у провідних вітчизняних та іноземних фахових журналах відповідно до вимог МОН України, а також 27 тез і матеріалів конференцій, які додатково відображають наукові положення дисертації.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, літературного огляду, методики експериментального дослідження, чотирьох розділів з викладом результатів теоретичних і експериментальних досліджень, обговорення результатів експерименту, висновків, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 435 сторінок, з них 310 сторінок основного тексту. Дисертація містить 132 таблиці, 175 рисунків. Список

використаних джерел становить 871 найменування і займає 90 сторінок, додаток містить 35 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано вибір та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, об'єкт і предмет дослідження, показано ступінь наукової новизни і практичне значення одержаних результатів, наведені відомості про апробацію результатів роботи, структуру дисертації.

У першому розділі проаналізовано літературні дані по подвійних, потрійних і почетвірних системах, які входять до складу систем РЗМ- $\{Li, Na, K\}$ - $\{Co, Ni, Cu, Zn\}$ - $\{Si, Ge, Sn\}$ (РЗМ – рідкісноземельний метал). Найбільш повно досліджені подвійні системи: встановлено кристалічні структури та побудовано діаграми стану більшості систем (лише для $\{Na, K, Rb, Cs\}$ -Si вони відсутні через складність проведення експерименту у зв'язку із надзвичайно високою хімічною активністю сплавів).

Потрійні системи РЗМ-Li- $\{Si, Ge, Sn\}$ вивчені недостатньо. Характер фазових рівноваг встановлено лише для 4 систем РЗМ-Li-Si, для 9 - РЗМ-Li-Ge, а для систем РЗМ-Li-Sn дані про ізотермічні перерізи діаграм стану відсутні. Для систем РЗМ- $\{Na, K\}$ - $\{Si, Ge, Sn\}$ діаграми фазових рівноваг не досліджено взагалі, і лише вивчалися окремі тернарні сполуки із Ge і Sn. Найбільш поширеними складами тернарних сполук у потрійних системах РЗМ-Li- $\{Si, Ge, Sn\}$ є $RLiX_2$, $RLiX$, $R_2Li_2X_3$, $R_3Li_2X_3$, R_4LiX_4 , $R(M,Si)_2$ та інші. Для систем РЗМ-T- $\{Si, Ge, Sn\}$ (T – перехідний метал) характерними складами тернарних сполук є RTX_2 , RTX_3 , RTX , RT_2X_2 , $R_2T_3X_5$, $R(T,X)_2$ та інші. Причому, спостерігається реалізація різних структурних типів для деяких сполук однакового складу, які належать до вищевказаних груп систем.

Для чотирьохкомпонентних систем РЗМ-Li-T- $\{Si, Ge, Sn\}$ (де T = Co, Ni, Cu, Zn) в опублікованій на сьогоднішній день літературі відсутня інформація про фазові діаграми та ґрунтовний аналіз щодо кристалохімічних особливостей сполук. Були лише окремі дані про дослідження кількох твердих розчинів та окремих фаз, для яких було проведено повне визначення кристалічної структури. На основі аналізу літературних даних була сформульована мета і завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено характеристики вихідних речовин і описано методику експериментальних досліджень:

- електродугова плавка, індукційна плавка в танталових контейнерах (для синтезу сплавів із Натрієм, Калієм або значною кількістю Літію) та гомогенізуючий відпал синтезованих зразків;
- рентгенівський фазовий та мікроструктурний аналізи для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах;
- рентгеноструктурний аналіз (методи порошку та монокристалу) для дослідження кристалічних структур сполук;
- локальний рентгеноспектральний аналіз для встановлення якісного і кількісного складу сплавів;
- волюметричне визначення густини сплавів для підтвердження їхнього складу;
- полуменева фотометрія для визначення вмісту Літію у зразках;

- дослідження абсорбції і десорбції водню за допомогою методу Сівертса для вивчення їх як матеріалів для накопичувачів водню та металогідридних акумуляторів;
- термічний аналіз, термогравіметрія і диференційна скануюча калориметрія для встановлення термічної і корозійної стійкості;
- термічне та електрохімічне літіювання окремих сплавів для вивчення їх як електродних матеріалів у літій-іонних джерелах струму.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження фазових рівноваг при температурі 400 °С дев'яти потрійних систем {La, Tb, Dy}-Li-Si, {La, Nd}-Li-Ge, {Y, Ce, Eu, Tb}-Li-Sn, тернарні сполуки яких рекомендовано використовувати як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз шляхом заміщення атомів Літію атомами *d*-металу (Co, Ni, Cu або Zn). Для прикладу, на рис. 1а приведено ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Li-Sn при 400 °С. При переході до натрій- та калійвмісних потрійних систем (R-{Na, K}-{Si, Ge, Sn}) встановлено значний зріст хімічної активності сплавів, тому для них досліджено лише окремі зразки із невеликим вмістом лужного металу. Вперше встановлено існування 19 інтерметалідів у тернарних системах R-Na-{Si, Ge, Sn}. У досліджених системах із Літієм вивчено кристалічну структуру потрійних сполук, кристалографічні характеристики яких приведено в табл. 1. Більшість ІМС потрійних систем мають точковий склад, хоча на основі бінарних фаз R_5M_3 (R – рідкісноземельний метал, M – Ge, Sn) утворюються тверді розчини включення атомів Літію в октаедричні порожнини вихідних подвійних сполук. Кристалічні структури деяких потрійних ІМС залишаються невідомими, що пов'язано із складністю отримання монокристалів хорошої якості чи хоча б однофазних зразків.

У **четвертому розділі** наведено результати експериментальних досліджень за допомогою рентгенівських методів, а також скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії при температурі 400 °С частин діаграм фазових рівноваг тринадцяти почотвірних систем {La, Sm}-Li-Co-Si, Tm-Li-Co-Sn, La-Li-Ni-Si, {La, Pr, Nd}-Li-Ni-Ge, {La, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}-Li-Ni-Sn. На рис. 1б приведена схема фазових рівноваг у системі Tm-Li-Co-Sn в області TmSn-LiSn-CoSn-Sn. Збільшення кількості компонентів у системах не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним явищем утворення твердих розчинів. Введення до потрійних систем лужного металу характеризується різним типом взаємодій. У чотирьохкомпонентних системах із Літієм утворюються як окремі тетрарні фази, так і тверді розчини. При утворенні твердих розчинів атоми Літію заміщають перехідні метали. У цих випадках, очевидно, геометричний чинник є вирішальним фактором, оскільки ефективний радіус атома Літію ($r_{\text{еф.}} = 0,135$ нм) є близьким до атомних радіусів перехідних металів (Co, Ni, Cu, Zn).

У випадку іншого лужного металу – Натрію, спостерігається заміщення ним рідкісноземельного елементу. Така відмінність, швидше за все зумовлена тим, що ефективний радіус атома Натрію ($r_{\text{еф.}} = 0,180$ нм) має числове значення ближче до розмірів атомів РЗМ ($r_{\text{еф.}} = 0,175\text{--}0,200$ нм), ніж до атомів перехідних металів ($r_{\text{еф.}} = 0,122\text{--}0,130$ нм). Кристалографічні характеристики утворених тетрарних сполук приведено в табл. 2.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук у досліджених системах

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaLiSi ₂	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,7721(2)	0,3887(4)	1,0632(5)
La ₂ Li ₂ Si ₃	Ce ₂ Li ₂ Ge ₃	oS28	<i>Cmcm</i>	0,4500(8)*	1,8803(4)*	0,6896(1)*
LaLiSi	LaPtSi	tI12	<i>I4₁md</i>	0,4186(2)	0,4186(2)	1,4232(5)
LaLi _{0,35} Si _{1,65}	α-ThSi ₂	tI12	<i>I4₁/amd</i>	0,4194(3)	0,4194(3)	1,4103(7)
TbLi ₅ Si ₄
TbLi ₃ Si
TbLiSi ₂	NdRuSi ₂	mP8	<i>P2₁/m</i>	0,4015(1)	0,3874(1) β = 102,32°	0,8122(2)
TbLiSi	ZrNiAl	hP9	<i>P-62m</i>	0,7016(1)	0,7016(1)	0,4202(1)
TbLi _{0,35} Si _{1,65}	α-ThSi ₂	tI12	<i>I4₁/amd</i>	0,4046(3)	0,4046(3)	1,3917(7)
DyLi ₅ Si ₄
DyLi ₃ Si
DyLiSi ₂	NdRuSi ₂	mP8	<i>P2₁/m</i>	0,4010(1)	0,3869(1) β = 102,32°	0,8119(2)
DyLiSi	ZrNiAl	hP9	<i>P-62m</i>	0,7011(2)	0,7011(2)	0,4193(1)
DyLi _{0,35} Si _{1,65}	α-ThSi ₂	tI12	<i>I4₁/amd</i>	0,4039(2)	0,4039(2)	1,3912(5)
Dy ₄ LiSi ₄
La ₅ Li _x Ge ₃ , (x=0-0,5)	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	<i>P6₃/mcm</i>	0,895308(6)	0,895308(6)	0,689200(6)
La ₂ LiGe _{6-x}	Pr ₂ LiGe ₆	oS18	<i>Cmmm</i>	0,41871(1)	2,11132(6)	0,43912(1)
Nd ₅ Li _x Ge ₃ , (x=0-0,4)	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	<i>P6₃/mcm</i>	0,88206(2)	0,88206(2)	0,67802(1)
Nd ₂ LiGe _{6-x}	Pr ₂ LiGe ₆	oS18	<i>Cmmm</i>	0,41674(1)	2,11087(7)	0,43713(1)
Y ₃ Li _x Sn ₃ , (x=1,0)	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	<i>P6₃/mcm</i>	0,89056(2)	0,89056(2)	0,65143(1)
YLiSn ₂	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4252(1)	1,8001(7)	0,4339(1)
Y ₄ LiSn ₄
Ce ₅ Li _x Sn ₃ , (x = 0-0,5)	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	<i>P6₃/mcm</i>	0,88206(2)	0,88206(2)	0,67802(1)
Ce ₅ Li ₆ Sn ₉	Eu ₅ Li ₆ Sn ₉	oS80	<i>Cmcm</i>	0,4852(1)	2,8961(4)	1,5009(2)
Ce ₄ LiSn ₄
Eu ₅ Li _x Sn ₃ , (x = 0-0,6)	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	<i>P6₃/mcm</i>	0,88134(3)	0,88134(3)	0,67785(2)
EuLiSn ₂	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4439(1)	1,8055(3)	0,4519(1)
Eu ₄ LiSn ₄
Tm _{2,22} Co ₆ Sn ₂₀	Tm _{2,22} Co ₆ Sn ₂₀	cF116	<i>Fm3m</i>	1,35365(7)	1,35365(7)	1,35365(7)
Tb ₅ Li _x Sn ₃ , (x = 1,0)	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	<i>P6₃/mcm</i>	0,9012(1)	0,9012(1)	0,6574(1)
TbLiSn	YLiSn	hP24	<i>P6₃mc</i>	0,9308(1)	0,9308(1)	0,7356(1)
Tb ₄ LiSn ₄

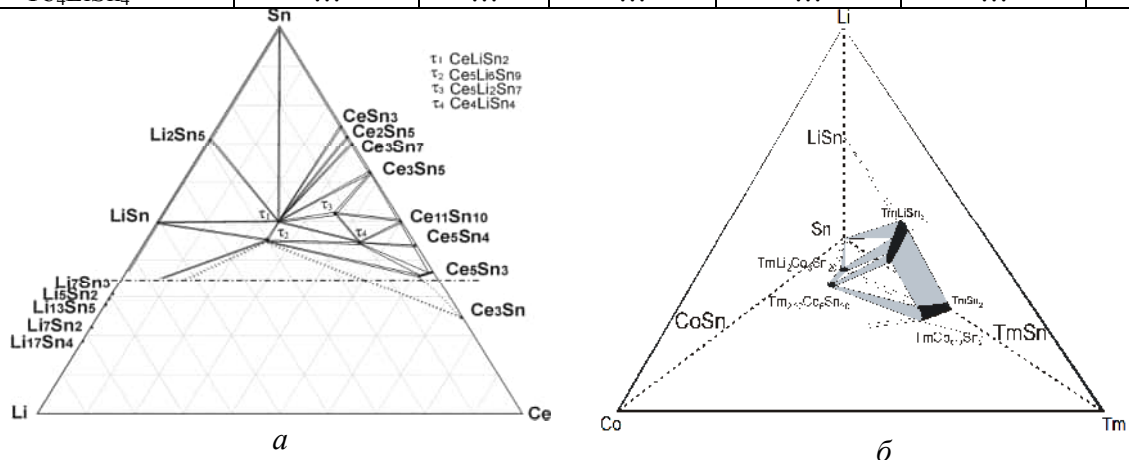


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Li-Sn при 400 °C (а) та схема фазових рівноваг у системі Tm-Li-Co-Sn в області TmSn-LiSn-CoSn-Sn (б) при 400 °C

Кристалографічні характеристики тетрарних сполук у досліджених системах

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaLi _x Co _{1-x} Si ₂ , (x = 0-0,28)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4257(1)- 0,4276(2)	1,6548(4)- 1,6568(6)	0,4099(1)- 0,4116(1)
LaLi _{1-x} Co _x Si ₂ , (x = 0-0,32)	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,7721(1)- 0,7710(2)	0,3886(1)- 0,3872(1)	1,0633(2)- 1,0621(6)
SmLi _x Co _{1-x} Si ₂ , (x=0-0,28)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4257(1)- 0,4275(3)	1,6548(4)- 1,6568(8)	0,4099(1)- 0,4115(2)
SmLi _{1-x} Co _x Si ₂ , (x=0-0,32)	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,7721(1)- 0,7710(2)	0,3886(1)- 0,3872(1)	1,0633(2)- 1,0621(6)
TmLi _{0,71} Co _{1,29} Sn ₂	CaBe ₂ Ge ₂	tP10	<i>P4/nmm</i>	0,43086(6)	0,43086(6)	0,9123(2)
Tm ₆ Li _{0,56} Co _{11,44} Sn ₁₀	La ₃ Al ₁₁	oI28	<i>Immm</i>	0,4272(1)	0,9594(4)	1,2270(5)
TmLi ₂ Co ₆ Sn ₂₀	TmLi ₂ Co ₆ Sn ₂₀	cF116	<i>Fm3m</i>	1,35371(16)	1,35371(16)	1,35371(16)
TmLi _{1-x} Co _x Sn ₂ , (x = 0-0,31)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4265(1)- 0,4253(2)	1,8031(4)- 1,8017(8)	0,4359(1)- 0,4346(2)
LaLi _x Ni _{1-x} Si ₂ , (x = 0-0,29)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4223(1)- 0,4240(2)	1,6612(2)- 1,6629(7)	0,41023(1)- 0,41045(2)
LaLi _{1-x} Ni _x Si ₂ , (x = 0-0,30)	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,7721(1)- 0,7740(3)	0,3886(1)- 0,3909(2)	1,0633(3)- 1,0648(7)
LaLi _x Ni _{1-x} Ge ₂ , (x = 0-0,30)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,43075(1)- 0,43096(3)	1,6905(4)- 1,6919(7)	0,42374(1)- 0,42398(3)
LaLi _{1-x} Ni _x Ge ₂ , (x = 0-0,30)	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,78512(3)- 0,7836(3)	0,40103(1)- 0,3997(2)	1,0884(4)- 1,0866(7)
La ₂ Li _{1-x} Ni _x Ge ₆ , (x = 0-0,21)	Pr ₂ LiGe ₆	oS18	<i>Cmmm</i>	0,41871(1)- 0,41859(1)	2,11132(6)- 2,1110(7)	0,43912(1)- 0,43903(1)
LaLi _x Ni _{1-x} Sn ₂ , (x = 0-0,20)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,43075(1)- 0,43095(1)	1,6905(4)- 1,6919(3)	0,42374(1)- 0,42398(1)
LaLi _{1-x} Ni _x Sn ₂ , (x = 0-0,33)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4551(1)- 0,4538(4)	1,8184(6)- 1,8173(6)	0,4523(2)- 0,4508(3)
PrLi _x Ni _{1-x} Ge ₂ , (x=0-0,32)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4227(1)- 0,4245(2)	1,6792(3)- 1,6890(6)	0,4192(1)- 0,4208(2)
PrLi _{1-x} Ni _x Ge ₂ , (x=0-0,33)	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,7812(2)- 0,7803(2)	0,3949(1)- 0,3935(1)	1,0696(4)- 1,0683(6)
Pr ₂ Li _{1-x} Ni _x Ge ₆ , (x=0-0,22)	Pr ₂ LiGe ₆	oS18	<i>Cmmm</i>	0,41871(1)- 0,41859(1)	2,11132(6)- 2,1110(7)	0,43912(1)- 0,43903(1)
Pr ₂ Li _x Ni _{1-x} Ge ₆ , (x=0-0,19)	Ce ₂ CuGe ₆	oS18	<i>Amm2</i>	0,41117(3)- 0,41123(5)	0,40339(1)- 0,40346(4)	2,1721(4)- 2,1727(9)
NdLi _x Ni _{1-x} Ge ₂ , (x = 0-0,30)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4196(1)- 0,4210(1)	1,6741(2)- 1,6801(6)	0,4172(1)- 0,4187(1)
NdLi _{1-x} Ni _x Ge ₂ , (x = 0-0,33)	CaLiSi ₂	oP16	<i>Pnma</i>	0,7812(2)- 0,7803(2)	0,3949(1)- 0,3935(1)	1,0696(4)- 1,0683(6)
TbLi _{0,50} Ni _{1,50} Sn ₂	CaBe ₂ Ge ₂	tP10	<i>P4/nmm</i>	0,43282(4)	0,43282(4)	0,96265(12)
TbLi _x Ni _{1-x} Sn ₂ (x=0-0,11)	LuNiSn ₂	oP48	<i>Pnma</i>	1,5971(1)- 1,6117(1)	0,4402(1)- 0,44331(6)	1,4455(2)- 1,4624(1)
TbLi _{1-x} Ni _x Sn ₂ (x=0-0,33)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4265(1)- 0,4253(2)	1,8031(4)- 1,8117(8)	0,4359(1)- 0,4346(2)
DyLi _x Ni _{1-x} Sn ₂ (x=0-0,11)	LuNiSn ₂	oP48	<i>Pnma</i>	1,6027(1)- 1,6095(2)	0,4412(1)- 0,44223(8)	1,4546(3)- 1,4564(1)
DyLi _{1-x} Ni _x Sn ₂ (x=0-0,31)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4325(1)- 0,4310(3)	1,8028(5)- 1,8015(9)	0,4411(1)- 0,4397(4)
HoLi _x Ni _{1-x} Sn ₂ , (x = 0-0,11)	LuNiSn ₂	oP48	<i>Pnma</i>	1,6001(4)- 1,6069(1)	0,4403(1)- 0,44101(7)	1,4466(3)- 1,4484(1)
HoLi _{1-x} Ni _x Sn ₂ , (x = 0-0,32)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4296(1)- 0,4283(4)	1,8028(6)- 1,8016(9)	0,4391(1)- 0,4381(5)
ErLi _x Ni _{1-x} Sn ₂ , (x = 0-0,11)	LuNiSn ₂	oP48	<i>Pnma</i>	1,5986(4)- 1,6049(2)	0,4392(1)- 0,43988(6)	1,4411(3)- 1,4424(2)
ErLi _{1-x} Ni _x Sn ₂ , (x = 0-0,30)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4274(1)- 0,4257(3)	1,8027(7)- 1,8018(9)	0,4369(1)- 0,4359(4)
TmLi _{0,22} Ni _{0,12} Sn ₂	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,43425(19)	1,6099(5)	0,43128(15)
TmLi _{0,71} Ni _{1,29} Sn ₂	CaBe ₂ Ge ₂	tP10	<i>P4/nmm</i>	0,43151(3)	0,43151(3)	0,9615(1)
TmLi _x Ni _{1-x} Sn ₂ , (x=0-0,10)	LuNiSn ₂	oP48	<i>Pnma</i>	1,5980(3)- 1,60285(11)	0,43811(4)- 0,43862(4)	1,43481(8)- 1,43684(10)
TmLi _{1-x} Ni _x Sn ₂ , (x=0-0,32)	CeNiSi ₂	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4274(1)- 0,4257(3)	1,8027(7)- 1,8018(9)	0,4369(1)- 0,4359(4)

У п'ятому розділі наведені результати дослідження кристалічних структур тернарних і тетрарних сполук, а також проведено їх аналіз. За допомогою методів ретгенівської дифракції від монокристалів та полікристалів для 122 інтерметалідів повністю визначено кристалічну структуру. Вони кристалізуються у 23 відомих структурних типах, а саме: CaLiSi_2 , LaPtSi , $\alpha\text{-ThSi}_2$, NdRuSi_2 , ZrNiAl , Hf_5CuSn_3 , Pr_2LiGe_6 , CeNiSi_2 , $\text{Eu}_5\text{Li}_6\text{Sn}_9$, YLiSn , CaBe_2Ge_2 , $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, Ce_2CuGe_6 , LuNiSn_2 , ZrSi_2 , CeAl_2Ga_2 , $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$, $\text{Sc}_6\text{Co}_{30}\text{Si}_{19}$, Mn_5Si_3 , $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$, Tm_4LiGe_4 , CaCu_5 та CaNa_4Sn_6 .

Розшифровано та описано 5 нових структурних типів:

$\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$ (просторова група $P\text{-}6m2$, символ Пірсона $hP6$, параметри комірки $a = 0,40596(3)$ нм, $c = 0,84011(17)$ нм).

Запропоновано синтезовану тетрарну нецентросиметричну фазу $\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$, згідно схеми Bärnighausen, розглядати як похідну від структурного типу BaLiSi в результаті ізоморфного переходу або від структурного типу ZrBeSi через зниження симетрії за механізмом *translationengleiche* з індексом 2 (рис. 2а, б). Атоми Ce знаходяться у положенні $2g$ та мають координацію у вигляді 18-тигвершинної шестигранної призми, в якій усі бічні грані центровані шістьма сусідніми атомами Церію. Координаційні поліедри навколо Нікелю, статистичної суміші (Ni/Li) та атомів Силіцію існують у вигляді тригональних призм з додатковими атомами. Для атома Ni2 (положення $1e$) і статистичних сумішей (Ni/Li) в положенні $1f$ тригональні призми з центрованими бічними гранями мають склади $[\text{Ni}_2\text{Ce}_6\text{Si}_3]$ і $[(\text{Ni}/\text{Li})_3\text{Ce}_6\text{Si}_3]$ відповідно. Атоми Si4 (положення $1c$) і Si5 (положення $1d$) також укладені в подібні тригональні призми складів $[\text{Si}_4\text{Ce}_6\text{Ni}_3]$ і $[\text{Si}_5\text{Ce}_6(\text{Ni}/\text{Li})_3]$. Беручи до уваги координаційні поліедри для найменших атомів (Ni і Si), ця структура може бути віднесена до класу №10 (тригональна призма і її похідні) згідно з класифікацією П.І. Крип'якевича.

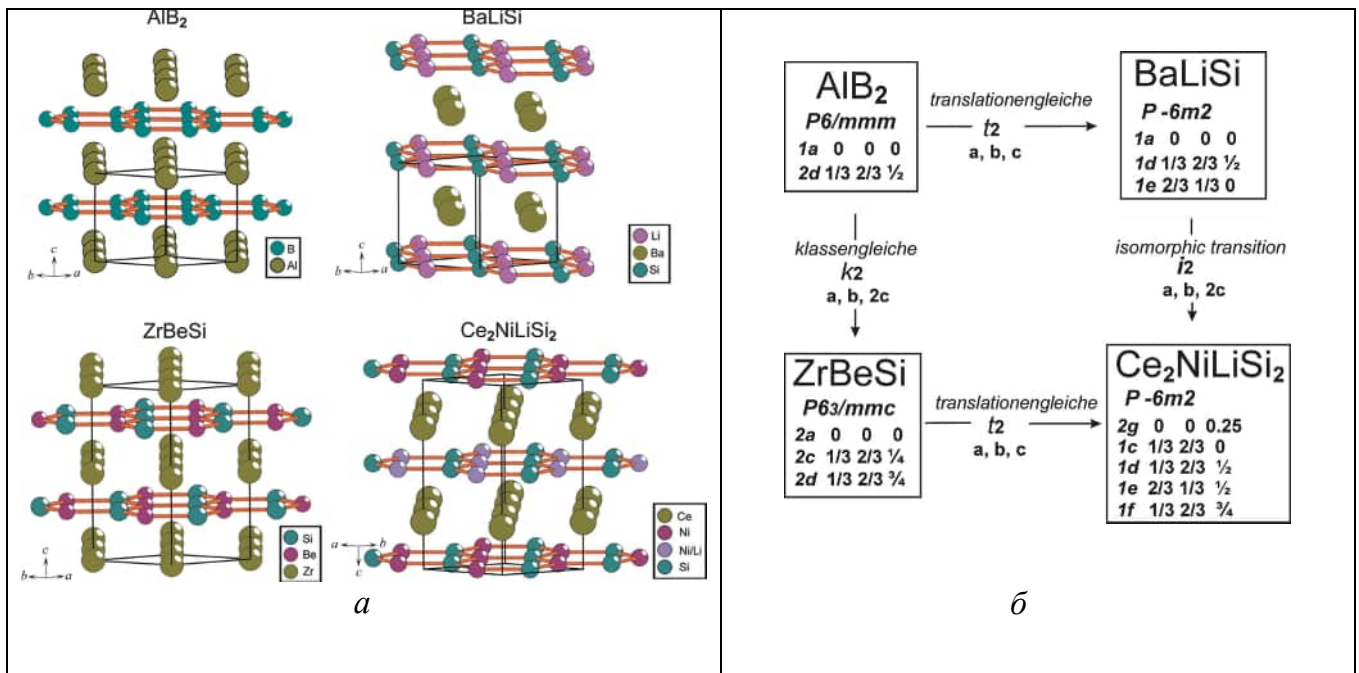


Рис. 2. Спорідненність структури $\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$ до типів AIB_2 , BaLiSi та ZrBeSi (а) та взаємозв'язок група-підгрупа згідно формалізму Bärnighausen (б)

$\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$ (просторова група $Cmmm$, символ Пірсона $oS18$, параметри комірки $a = 0,41462(1)$ нм, $b = 2,10674(6)$ нм, $c = 0,43704(1)$ нм).

Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів структури $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$ приведені на рис. 3а. Сполуку $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$, як і фази R_2LiGe_6 , можна розглядати як представників гомологічного ряду на основі трьох простіших структурних типів: CaF_2 , ZrSi_2 і AlB_2 (рис. 3б). Загальна формула для тернарної серії записується як $\text{R}_{m+n}\text{M}_k\text{X}_{2(k+m+n)}$; для тетрарної серії її можна представити як $\text{R}_{m+n}\text{M}_k\text{X}'_{2(k+n)}\text{X}''_{2m}$ (де m = число фрагментів типу AlB_2 - тригональні призми; n = число фрагментів типу ZrSi_2 - пусті тетрагональні антипризми; k = число фрагментів типу CaF_2 - пусті та заповнені куби).

Монокристалльні дані показали, що фази La_2LiGe_6 , Nd_2LiGe_6 і $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$ кристалізуються у ромбічній сингонії, у просторовій групі $Cmmm$ з 18 атомами в елементарній комірці. Атоми Лантану та Неодиму в цих структурах заселяють одну і ту ж позицію $4i$, атоми Літію розташовуються в $2a$ позиції. У тернарній фазі всі атоми Германію займають положення $4j$, тоді як в тетрарній одне з цих положень повністю займають атоми Силіцію.

Хоча сполуки дуже подібні (однакові просторові групи, одні й ті ж координатні позиції та близькі параметри решітки), однак тетрарну фазу можна розглядати як надструктуру до тернарної фази. Відповідно до класифікації П.І. Крип'якевича надструктури розглядаються як нові типи.

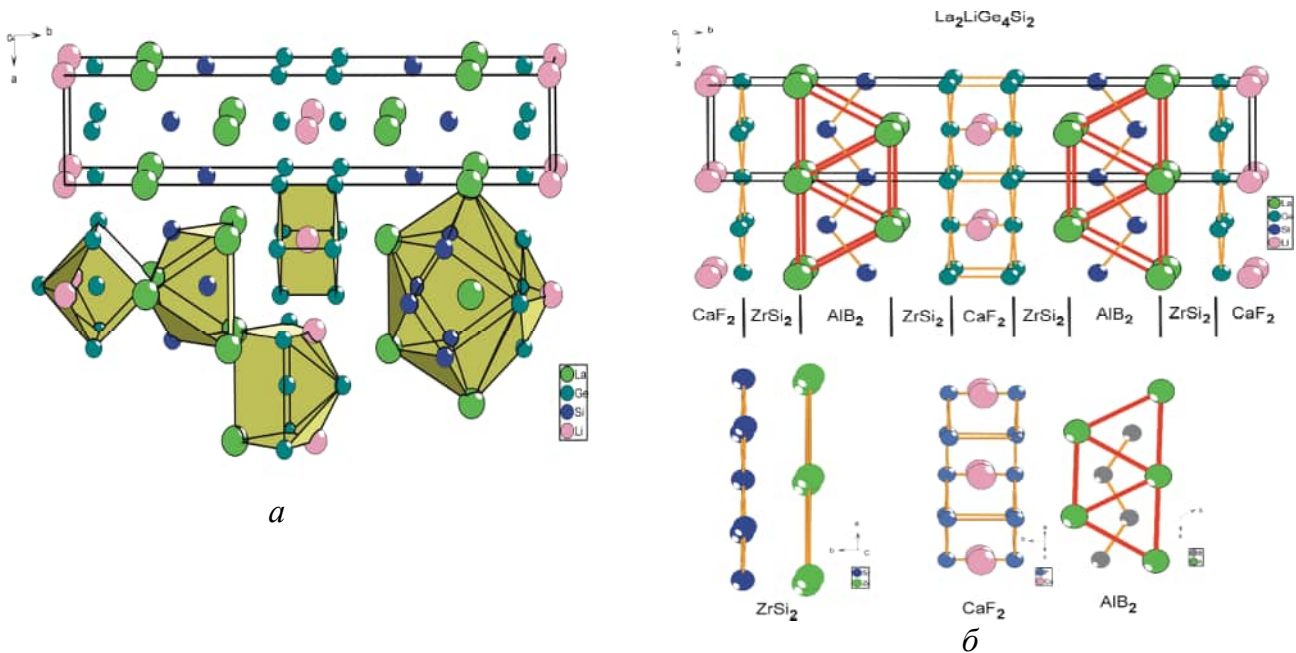


Рис. 3. Проекція елементарної комірки на площину ab та координаційні многогранники атомів (а) та упаковка фрагментів типів AlB_2 , ZrSi_2 і CaF_2 в структурі $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$ (б)

$\text{Tm}_{2,2}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ (просторова група $Fm-3m$, символ Пірсона $cP116-x$, параметри комірки $a = 1,35365(7)$ нм), $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ (просторова група $Fm-3m$, символ Пірсона $cP116$, параметри комірки $a = 1,35371(16)$ нм).

Встановлено, що структури $Tm_{2,2}Co_6Sn_{20}$ і $TmLi_2Co_6Sn_{20}$ належать до неупорядкованих варіантів структурного сімейства, засновником якого є кубічна структура типу $Cr_{23}C_6$ (рис. 4а).

Детальний кристалохімічний аналіз показує, що атоми Sn1 і Sn2 укладені в сильно деформовану двошаркову шестигранну призму з координаційним числом, рівним 14 і одношаркову шестигранну призму з КЧ = 13 відповідно. Sn1-Sn1 ковалентні „гантелі” оточені 20 атомами: 12 Sn, 4 Co, 2 Li і 2 Tm з максимальною відстанню до центрального атома до 0,33 нм. Для атомів Sn3 характерним є 12-тивершинник. Атом Co має тетрагонально-антипризматичну координацію з одним додатковим атомом (КЧ = 9).

В обох фазах атоми Tm1 оточені 18 сусідніми атомами у вигляді псевдо Франк-Касперівського поліедру. 16-тивершинний Франк-Касперівський поліедр характерний для атомів Tm2 (для $Tm_{2,2}Co_6Sn_{20}$) і Li (для $TmLi_2Co_6Sn_{20}$). У цих поліедрах атоми Tm2 або Li оточені тільки атомами Стануму, які утворюють $[TmSn_{16}]$ (для $Tm_{2,2}Co_6Sn_{20}$) або $[LiSn_{16}]$ (для $TmLi_2Co_6Sn_{20}$) кластери. Упаковка 16-тивершинних кластерів і 18-тивершинних псевдо-Франк-Касперівських поліедрів в елементарній комірці сполуки показана на рис. 4б.

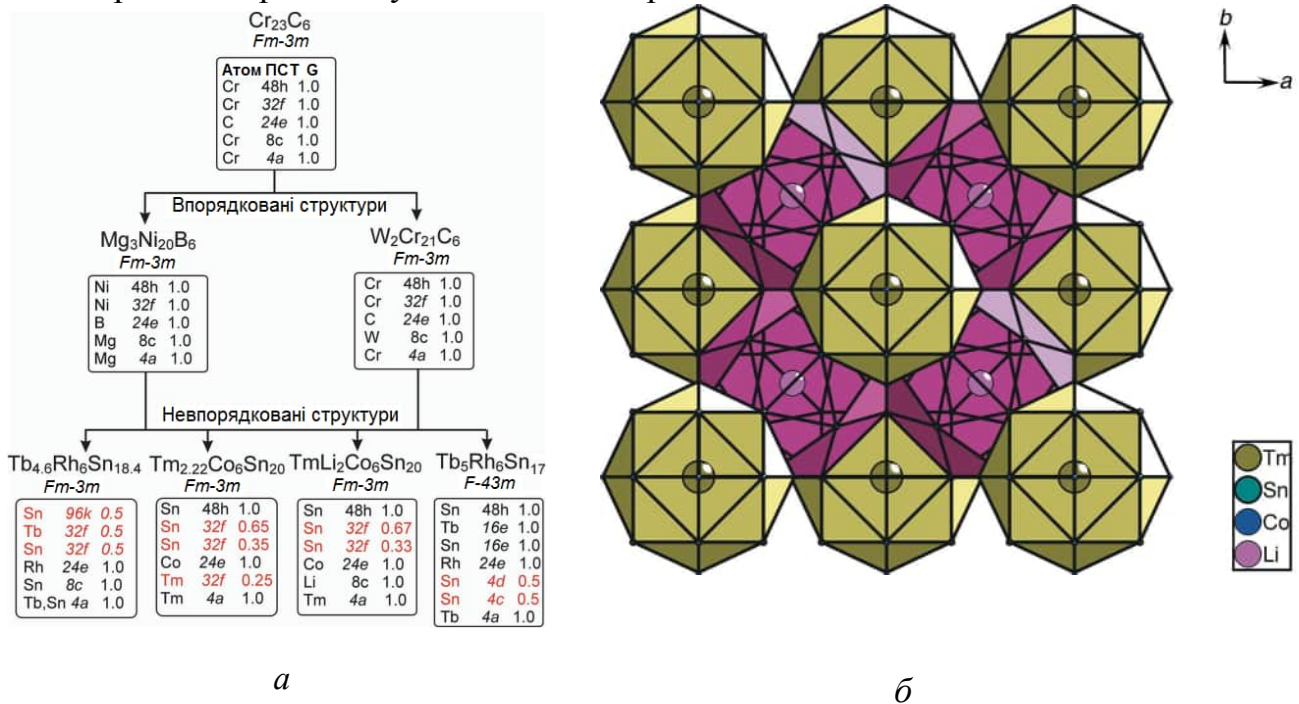


Рис. 4. Взаємозв'язок $Tm_{2,2}Co_6Sn_{20}$ і $TmLi_2Co_6Sn_{20}$ із упорядкованими і неупорядкованими похідними від типу $Cr_{23}C_6$ (а) та упаковка з 16-тивершинних кластерів і 18-тивершинних псевдо Франк-Касперівських поліедрів в елементарній комірці $TmLi_2Co_6Sn_{20}$ (б)

$La_2LiAlGe_2$ (просторова група $Imm2$, символ Пірсона $oI12$, параметри комірки $a = 0,43459(4)$ нм, $b = 0,43461(5)$ нм, $c = 1,4792(3)$ нм).

Описано цю нову сполуку як похідну від структурних типів α -GdSi₂, α -ThSi₂ та LaPtSi. Кристалічна структура даного інтерметаліду досліджена методом монокристалу. За допомогою прямих методів були отримані положення для атомів La, Ge, Al і Li. Проте, Алюміній (в положенні 2а) і Літій (в положенні 2б) мали параметри теплового коливання, які значно відрізнялися, ніж в інших атомів, що

дозволило припустити, що ці позиції статистично займають атоми Li і Al. Уточнення заселеності вказувало на те, що у положенні $2a$ є 70 % атомів Al і 30 % атомів Li; зворотня картина спостерігалась у положенні $2b$. Різниця між заселеностями Al/Li у цих кристалографічних положеннях, ймовірно, є причиною зниження симетрії до просторової групи $Imm2$ від $I4_1/amd$, $I4_1md$ або $Imma$, в яких кристалізуються споріднені структури.

Проекція елементарної комірки, координаційні многогранники атомів та взаємозв'язок група-підгрупа на основі Vӑrnighausen формалізму показані на рис. 5а,б відповідно. Для атомів La характерними є 20-тивершинні Франк-Касперівські многогранники. Оскільки фаза є псевдо-тетрагональною, то структура уточнювалася також і в можливих тетрагональних моделях, однак, найкращі результати одержано для практично упорядкованої структурної моделі у просторовій групі $Imm2$.

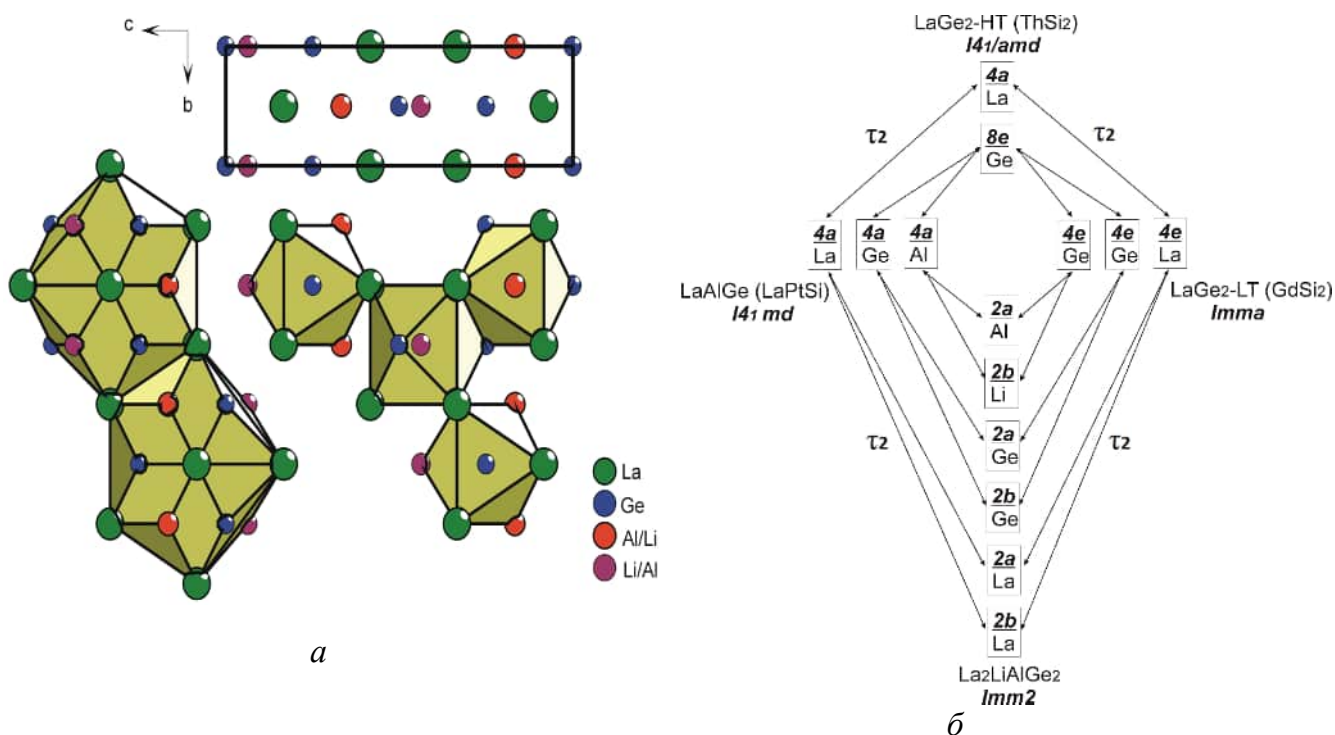


Рис. 5. Проекція елементарної комірки на площину bc і координаційні многогранники атомів у структурі $La_2LiAlGe_2$ (а) та взаємозв'язок група-підгрупа між можливими тетрагональними та ромбічними структурами на основі Vӑrnighausen формалізму (б)

У шостому розділі наведені отримані нами результати дослідження окремих синтезованих сплавів, які вивчалися на предмет створення на їх основі нових гідрогенсорбційних матеріалів, а також високоенергоємних електродних матеріалів для металогідридних та літій-іонних акумуляторів.

Найбільше уваги було приділено модифікації гідрогенсорбційного матеріалу на основі фаз LaT_5 із структурою типу $CaCu_5$ при заміщенні атомів перехідного металу на Літій та p -елементи. Оскільки Li хімічно не взаємодіє із рідкісноземельними металами, а також із перехідними металами (такими як Fe, Co, Ni), тому проводили спочатку заміщення перехідного металу p -елементом

(наприклад, $\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}$), а наступним кроком було часткове заміщення *p*-елементу на Літій (наприклад, $\text{LaCo}_{4,6}\text{Ge}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$).

Вимірювання абсорбції та десорбції водню проводилося за допомогою методу Сівертса до тисків 60 бар в діапазоні температур від 25 °С до 65 °С. Рівноважні тиски та вміст водню для деяких сплавів $\text{LaT}_{5-x}(\text{M}/\text{Li})_x$ визначені для різних температур. Р - С діаграма при температурі 25 °С приведена на рис. 6. Проведені дослідження вказують на зменшення рівноважного тиску в процесі заміщення атомів перехідного металу та збільшення вмісту водню в гідридній фазі максимально до складу $\text{LaNi}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{H}_{6,7}$, тобто гідрогенсорбційна ємність зростає на 11 % у порівнянні до вихідної фази LaNi_5 . Сплави на основі сполуки складу LaCo_5 мають дещо менші значення гідрогенсорбційної ємності.

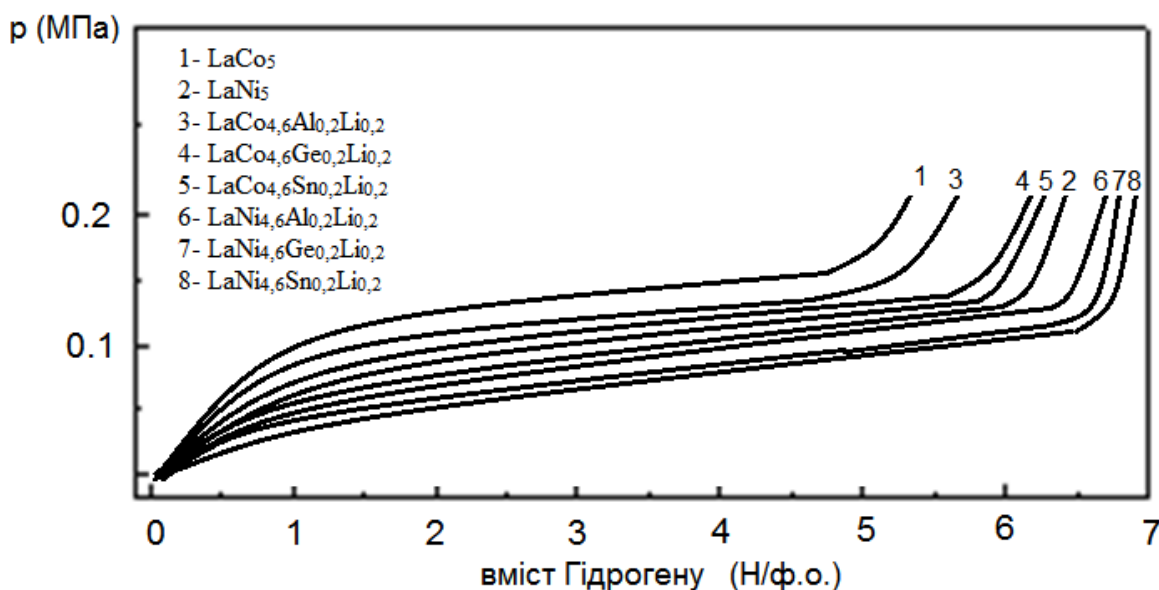


Рис. 6. Р - С діаграма при температурі 25 °С для деяких сплавів $\text{LaT}_{5-x}(\text{M}/\text{Li})_x$

Для того, щоб охарактеризувати електрохімічне гідрування сплавів, із них були виготовленні електроди з порошоків наступного складу: 80 ваг. % сплаву, який є активною речовиною, 10 ваг. % вуглецю (електропровідна добавка) і 10 ваг. % полівініліденфториду (ПВДФ, сполучна речовина) в агатовій ступці.

Результати показують, що деякі електроди з приготовлених сплавів показують добру цикльованість і високу розрядну ємність. У порівнянні з бінарними сплавами LaCo_5 і LaNi_5 , Al-леговані потрійні сплави $\text{LaCo}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ і $\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ мають дещо вищу продуктивність. У процесі розряду від 1,4 В до 1,1 В для LaCo_5 і LaNi_5 електродів розрядна ємність ($C_{\text{розряд}}$) становить 82 і 106 мА•год/г відповідно. Для трикомпонентних електродів $\text{LaCo}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ і $\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ розрядна ємність збільшується до 105 та 128 мА•год/г відповідно. Ще більш покращені розрядні характеристики можна було спостерігати для електродів із літій-легованих чотирикомпонентних сплавів $\text{LaCo}_{4,6}(\text{Al}/\text{Li})_{0,4}$ і $\text{LaNi}_{4,6}(\text{Al}/\text{Li})_{0,4}$, для яких розрядна ємність збільшилася на 25 % в порівнянні з ємністю електродів із бінарних сплавів LaCo_5 і LaNi_5 (рис. 7).

Рис. 8а ілюструє циклічні вольтамперограми (ЦВА) електродів, виготовлених із LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,3}\text{Li}_{0,1}$ і $\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$. Для сплавів, легованих хімічно активним елементом, таким як Літій, дослідили їх корозійну стійкість в розчині електроліту.

Рис. 8б показує ефективну пасивацію сплавів у сильному лужному розчині електроліту.

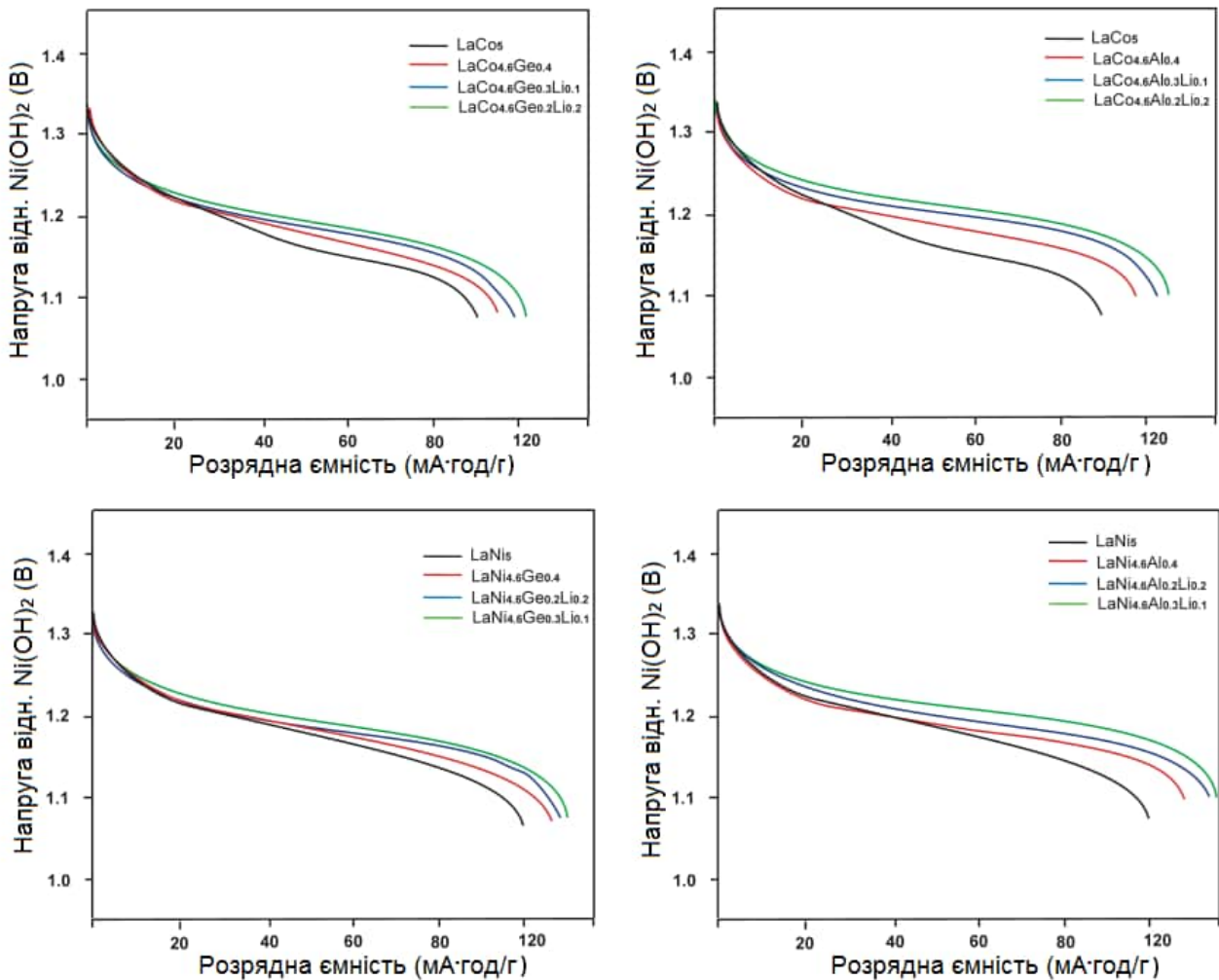


Рис. 7. Розрядні криві для електродів зі сплавів $\text{LaT}_{5-x}(\text{M/Li})_x$

Легування потрійних сплавів малими кількостями Літію практично не призводить до зміни кривої поляризації в широкому діапазоні потенціалів в розчині електроліту і потенціал корозії є негативним ($< -0,9$ В). Цей результат вказує на задовільну корозійну стійкість сплавів $\text{LaNi}_{5-x}(\text{M/Li})_x$ в лужному електроліті, які можна застосувати для металогідридних батарей.

Втілення атомів Літію у фази R_5M_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) вивчали за допомогою термічного та електрохімічного літіювання. Рентгенівські дані показують, що одержані бінарні зразки є однофазні і кристалізуються в гексагональному структурному типі Mn_5Si_3 .

Мультициклічні хронопотенціометричні криві досліджено у трьохелектродних комірках типу Swagelok. Сплав R_5Sn_3 був у якості робочого електроду, Li - як референційний електрод та LiCoO_2 - як протилежний електрод. Питома ємність та кулонівська ефективність визначалася із використанням двохелектродної комірки $\text{R}_5\text{Sn}_3/\text{LiCoO}_2$. Анод і катод було розділено сепаратором Celgard 2320, просоченим електролітом. Як приклад, перша зарядна крива для Gd_5Sn_3 показана на рис. 9.

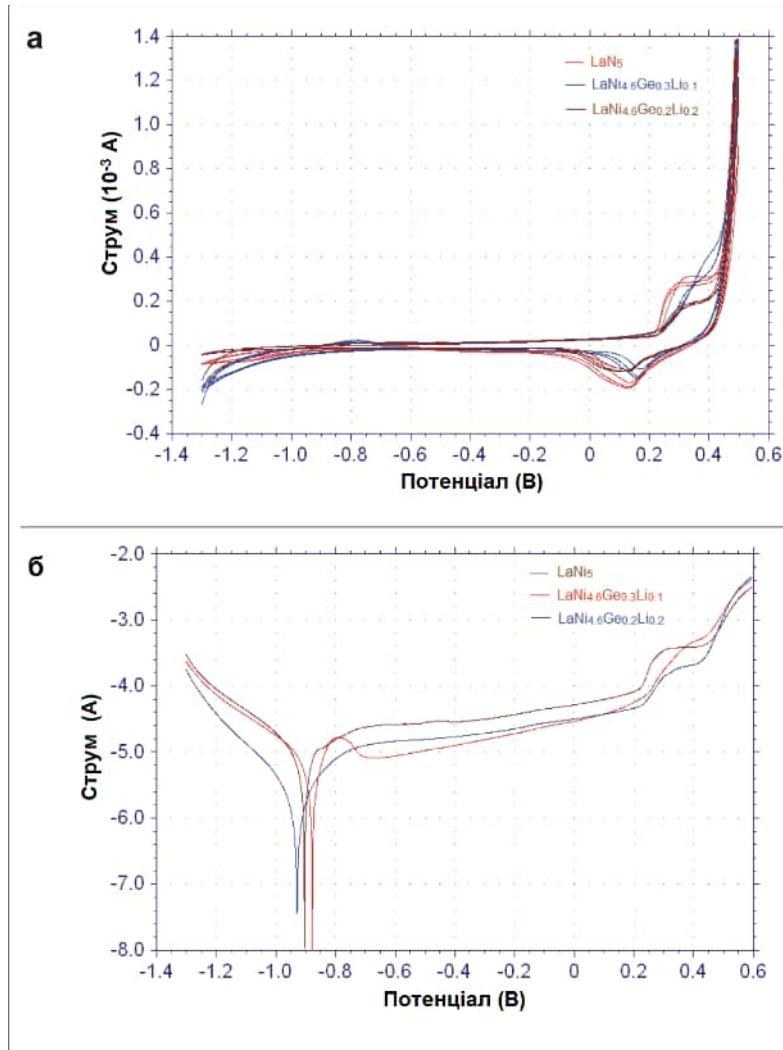


Рис. 8. Вольтамперограми (а) та потенціо-кінетичні поляризаційні криві (б) для LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.6}\text{Ge}_{0.3}\text{Li}_{0.1}$ та $\text{LaNi}_{4.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Li}_{0.2}$

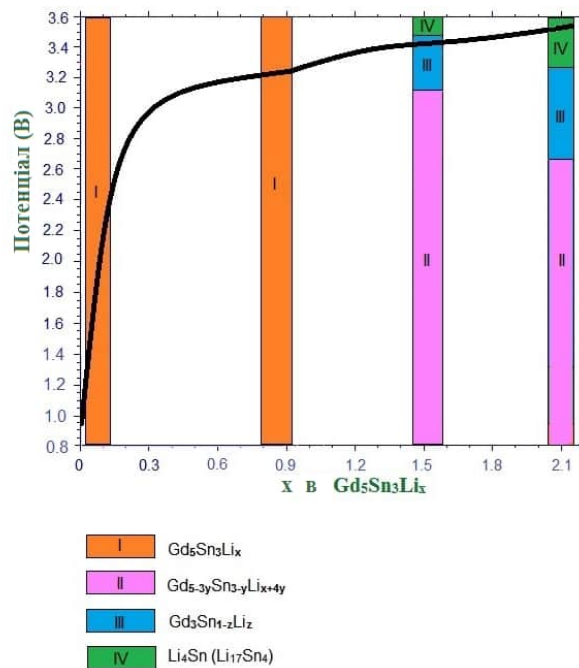


Рис. 9. Перша зарядна крива для Gd_5Sn_3

Порошкові дифрактограми $Gd_5Li_xSn_3$ при $x = 0$ та $x = 0,9$ вказують на існування тільки гексагональної фази з структурою типу Mn_5Si_3 і зміщення дифракційних піків відображає розширення кристалічної решітки під час процесу літіювання. Подальше заряджання призводить до другого плато на зарядній кривій і при максимальному значенні $x = 2,1$ зразок містить три фази. За даними РФА (рис. 10), скануючої електронної мікроскопії (SEM) і EPMA-мікроаналізу при $x = 2,1$, окрім залишків гексагональної фази ($Gd_{5-3y}Li_{x+4y}Sn_{3-y}$), з'являються дві нові фази - $Gd_3Li_zSn_{1-z}$ і Li_4Sn .

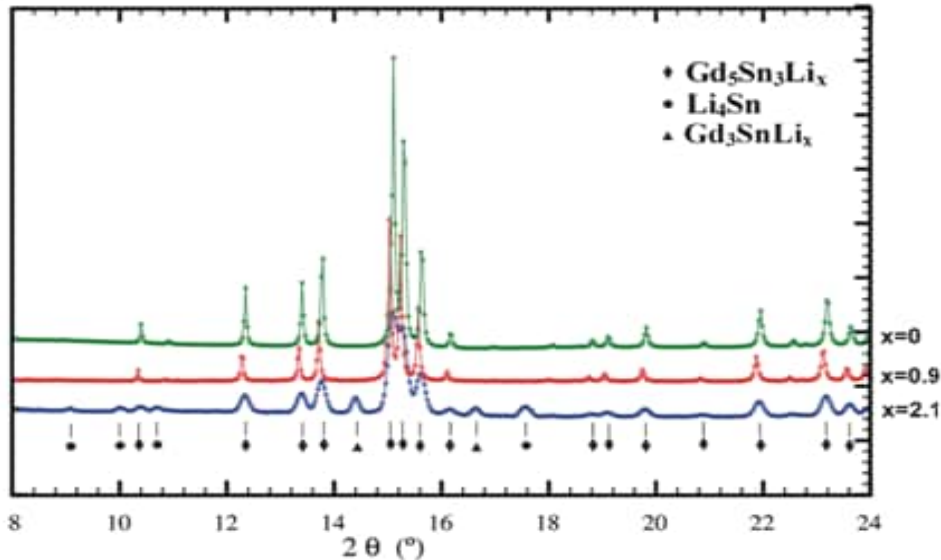
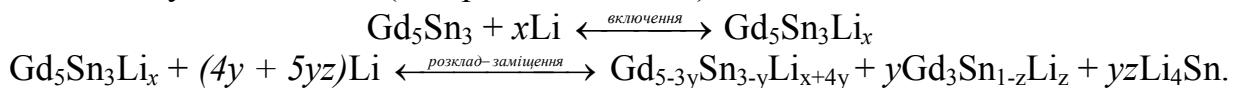


Рис. 10. Дифрактограми $Gd_5Li_xSn_3$ на різних етапах літіювання від $x = 0$ до $x = 2,1$

Таким чином, загальний процес літіювання відбувається в два етапи. Перший з них полягає у введенні Літію в структурні пустоти, а другий є розкладанням гексагональної фази на нові фази і заміщення атомів Стануму лужним металом. Цей процес є оборотним, так що загальна схема літіювання/делітіювання сплавів виглядає наступним чином (на прикладі Gd_5Sn_3):



У цьому розділі приведено порівняння досліджених систем між собою та із спорідненими. Ступінь вивченості потрійних та чотирьохкомпонентних систем приведено в таблицях 3 та 4 відповідно. Введення до потрійних систем РЗМ–{Co, Ni, Cu, Zn}–{Si, Ge, Sn} лужного метала приводить до різного типу взаємодій. У чотирьохкомпонентних системах із Літієм утворюються як окремі тетрарні фази (наприклад $TmLi_2Co_6Sn_{20}$, $Ce_2Li_{0.39}Ni_{1.61}Si_2$), так і тверді розчини ($RT_{1-x}Li_xSn_2$ та інші). При утворенні твердих розчинів атоми Літію заміщають перехідні метали, а атоми Натрію чи Калію заміщають рідкісноземельні метали.

У цьому розділі також розглянуто закономірності кристалічної та електронної структури досліджених інтерметалідів. Кристалохімічний аналіз та обчислення електронних структур показують, що у більшості інтерметалідів, окрім основного металічного зв'язку, є частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного. У досліджених нами сполуках наявність лужних металів підсилює часткову іонізацію атомів, тому, окрім металічного, збільшується частка іонного зв'язку.

Таблиця 3

Ступінь вивченості та кількість встановлених тернарних сполук у системах
PЗМ–{Li, Na}–{Si, Ge, Sn} (сірим помічено наші результати)

		Рідкісноземельний метал														
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Si	Li	$\Delta/4$	$\Delta/4$	-1	-2	-1	-1	$\Delta/4$	$\Delta/5$	$\Delta/6$	$\Delta/4$	$\Delta/3$	-/-	-1	-/-	-1
	Na	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Ge	Li	$\Delta/8$	$\Delta/10$	$\Delta/10$	$\Delta/9$	$\Delta/7$	-2	$\Delta/3$	-3	-3	$\Delta/7$	$\Delta/4$	$\Delta/4$	$\Delta/5$	$\Delta/4$	-2
	Na	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-1	-/-	-/-
Sn	Li	-2	$\Delta/5$	-2	-1	-2	$\Delta/6$	-2	$\Delta/4$	-1	-1	-1	-1	-/-	-1	$\Delta/4$
	Na	-1	-1	-1	-1	-1	-3	-3	-2	-2	-1	-1	-1	-2	-/-	-/-
	K	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-

Примітки: Δ –вивчено фазові рівноваги в системі; цифра–кількість ІМС; мінус–дані відсутні

Таблиця 4

Ступінь вивченості та кількість встановлених фаз у чотирьохкомпонентних
системах PЗМ–Li–{Co, Ni, Cu, Zn}–{Si, Ge, Sn} (сірим помічено наші результати)

		Рідкісноземельний метал															
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
Li	Si	Co	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	$\Delta/2$	-/-	-1	-/-	-1	-1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
		Ni	$\Delta/2$	-1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
		Cu	-1	-2	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
		Zn	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	Ge	Co	-1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-2	-/-	-/-	-/-	-/-
		Ni	$\Delta/4$	-/-	$\Delta/4$	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-4	-/-	-/-	-/-	-/-
		Cu	-1	-1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
		Zn	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	Sn	Co	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-1	-/-	-/-	-/-	$\Delta/4$	-/-	-/-	-/-
		Ni	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-1	$\Delta/4$	$\Delta/3$	$\Delta/3$	$\Delta/3$	$\Delta/5$	-/-	-/-	-/-
		Cu	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-2	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
		Zn	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-/-	-/-	-/-

Області утворення тернарних фаз у потрійних системах PЗМ–Li–{Si, Ge, Sn} та PЗМ–T–{Si, Ge, Sn} (де T = Co, Ni, Cu, Zn) показано на рис. 11.

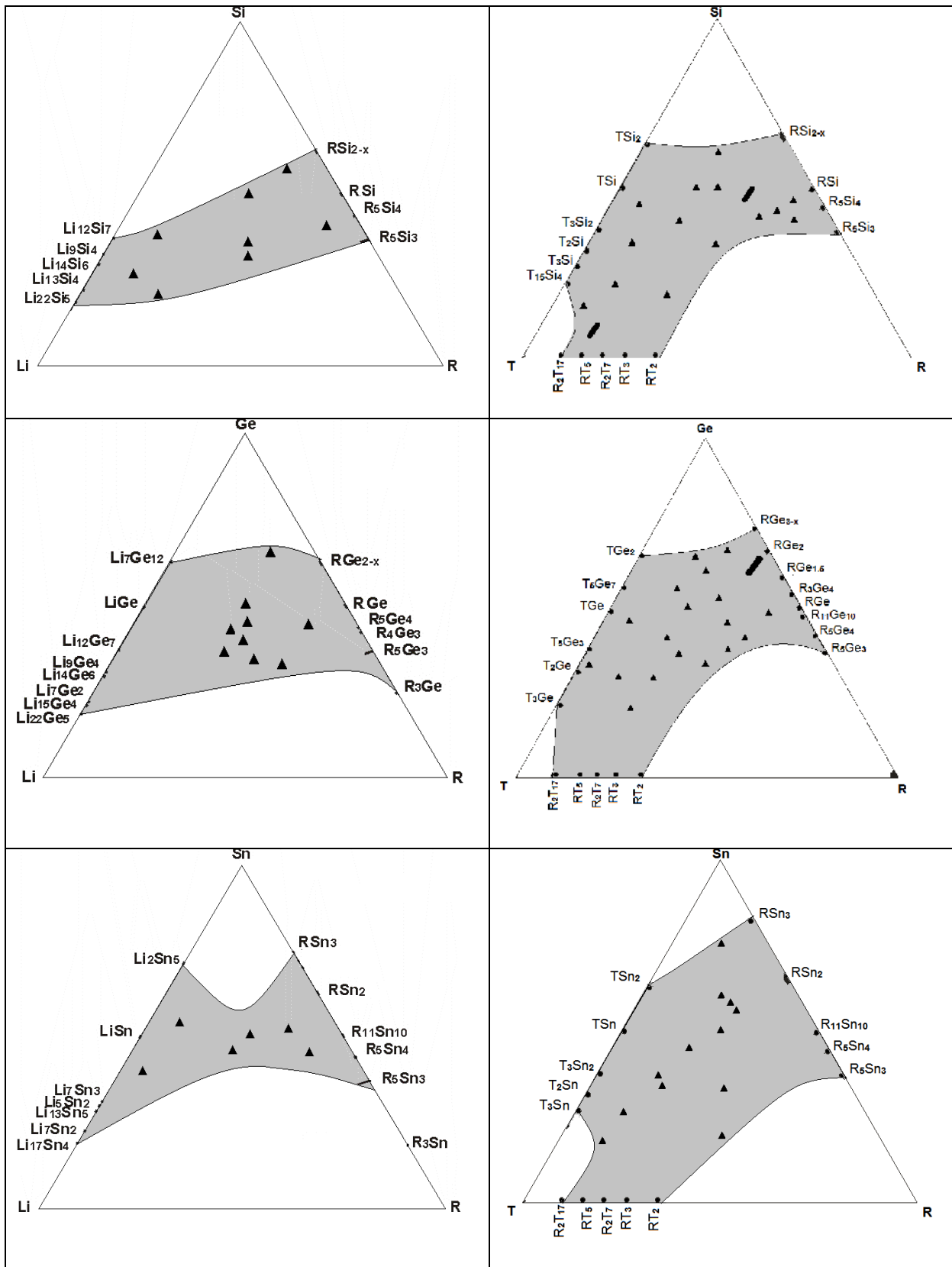


Рис. 11. Області утворення тернарних фаз (виділено сірим кольором) у потрійних системах PЗМ–Li–{Si, Ge, Sn} та PЗМ–T–{Si, Ge, Sn} (де T = Co, Ni, Cu, Zn)

Іонізація атомів може приводити до утворення одноатомних катіонів/аніонів та полікатіонів/поліаніонів, які можуть утворювати шари, плоскі сітки (2D), гофровані та об'ємні сітки (3D). Всі синтезовані фази систематизовані з урахуванням цих додаткових взаємодій.

До структури з одноатомним катіоном/аніоном можна віднести сполуки складу $R_5Li_xM_3$. Вони кристалізуються в структурному типі Hf_5CuSn_3 і є "заповненою" версією бінарних фаз R_5M_3 , для яких характерною є структура типу Mn_5Si_3 . У цих сполуках перехідні метали заповнюють октаедричні пустоти. Для обчислення електронних структур з використанням методу TB-LMTO-ASA була взята модель бінарної фази La_5Ge_3 та тернарних фаз La_5LiGe_3 і Gd_5LiSn_3 з повністю заповненими октаедрами. Для розрахунків були використані власні експериментальні дані.

Як видно з рис. 12, спостерігається позитивний заряд навколо атомів Літію, а негативний заряд акумулюється навколо атомів Sn. Атоми РЗМ, як і атоми Li, віддають свої електрони для атомів Стануму. Наявність густини станів на рівні Фермі свідчить про домінуючий металічний тип зв'язку. Для кількісної оцінки міцності зв'язку між різними атомами було визначено параметри COHP та iCOHP, які свідчать, що найсильніша взаємодія в структурі Gd_5LiSn_3 знаходиться між атомами Gd і Sn.

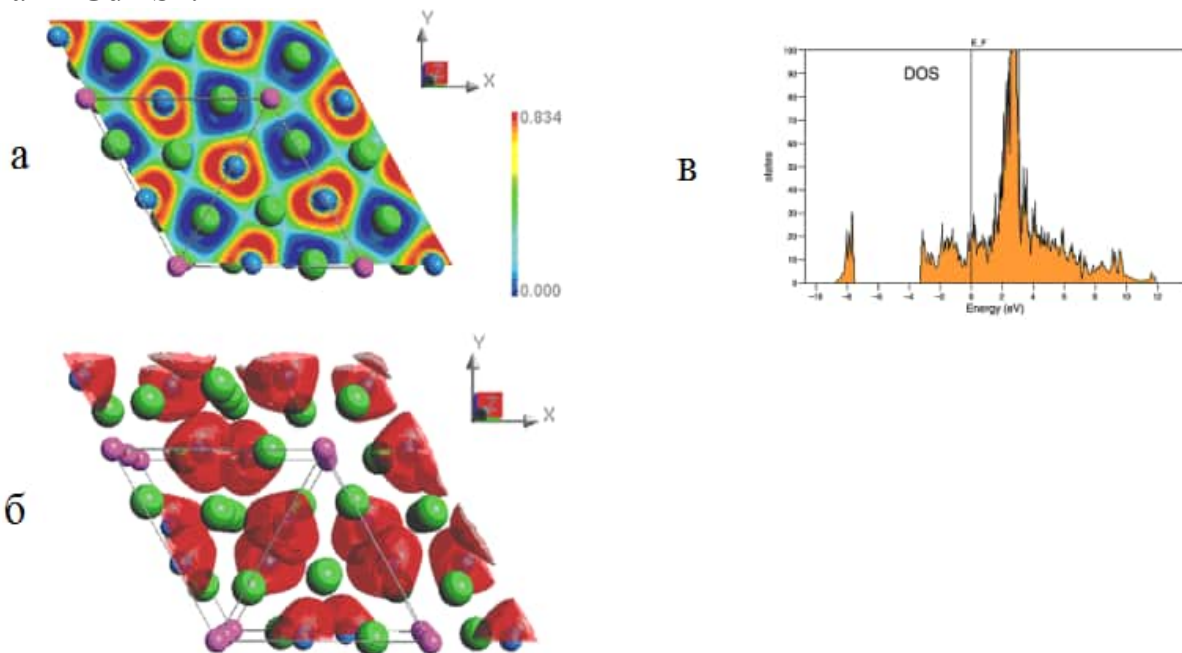


Рис. 12. Розподіл функції електронної локалізації ELF (а), ізоповерхня функції ELF (б) та DOS (в) для Gd_5LiSn_3

Аналіз хімічного зв'язку, розподіл електронної густини функції локалізації електронів (ELF) допомогли нам прояснити механізм формування інтеркальованих іонами Li^+ фаз $R_5Li_xM_3$. У вихідній бінарній фазі R_5M_3 розподіл електронної густини в октаедрі за даними рентгенівського дослідження монокристалу та функції локалізації електронів згідно розрахунку електронної структури показують, що в центрі октаедрів є залишкова густина електронів, яку можна розглядати в якості "хвостів" від атомів рідкісноземельних металів, які утворюють октаедр. Таким чином, існує очевидний факт, що під час термічної або електрохімічної іонізації

атомів Літію іони Li^+ в основному будуть займати саме ці положення, щоб компенсувати свій позитивний заряд.

До структур з багатоатомним полікатіоном/поліаніоном в досліджених нами інтерметалідах належать сполуки систем R-Na-M. Зокрема, у структурі сполуки $\text{Eu}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ атоми Натрію утворюють пусті тетраедри $[\text{Na}_4]$, а атоми Європію утворюють пусті октаедри $[\text{Eu}_6]$, які ізольовані атомами Германію в площині xy , але з'єднані вершинами уздовж осі z (рис. 13). Розрахунок електронної структури для даної фази виконано за допомогою програмного пакету TB-LMTO-ASA для з'ясування причин утворення хімічного зв'язку.

Проаналізовано упорядковану модель потрійної фази $\text{Eu}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ (рис. 14) зі структурою типу $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$. За результатами розрахунків, атоми Європію та Натрію віддають свої електрони атомам Германію, навколо яких функція електронної локалізації є більшою за 0,8 еВ. Натомість, біля атомів Eu та Na ця функція наближається до 0. Аналогічне явище спостерігається для германіду $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$.

Густина станів в області рівня Фермі свідчить про металічний тип зв'язку у дослідженій тернарній фазі, хоча не виключається слабка іонна взаємодія між полікатіонами $[\text{Na}_4]^{\delta+}$ та $[\text{Eu}_6]^{\delta+}$ із надлишковим негативним зарядом навколо атомів Германію.

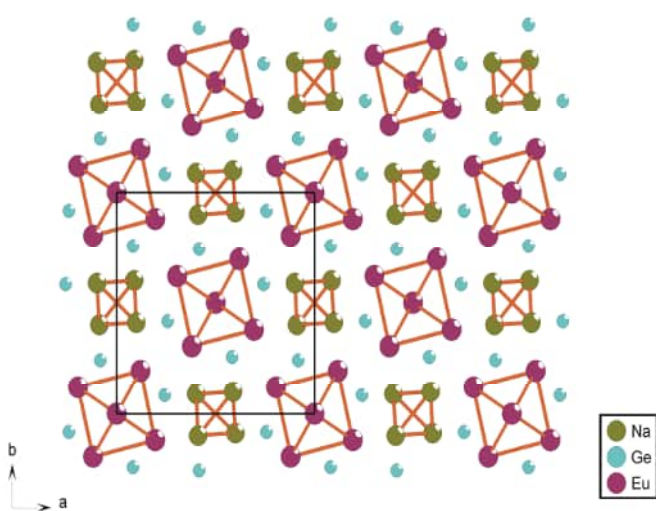


Рис. 13. Укладка пустих тетраедрів $[\text{Na}_4]$ та пустих октаедрів $[\text{Eu}_6]$ у структурі сполуки $\text{Eu}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$

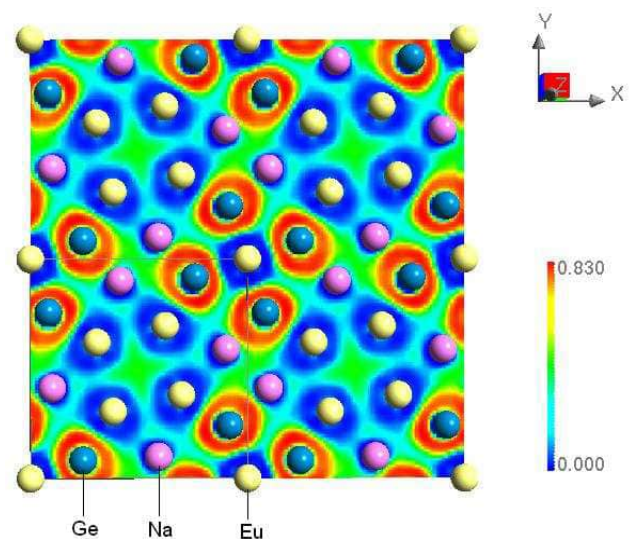


Рис. 14. Локалізація електронної густини у моделі тернарної фази $\text{Eu}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$

Серед вивчених нами інтерметалідів до **структур з шаруватими 2D полікатіоном/поліаніоном** належать сполуки RX_2 , RLi_xM_2 , $\text{R}_{1-x}(\text{Na/K})_x\text{M}_2$, $\text{RLi}_x\text{M}_{1-x}\text{Sn}_2$, R_2LiGe_6 , $\text{R}_2\text{LiGe}_{6-x}\text{Si}_x$, $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$, $\text{R}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$, $\text{R}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$, $\text{R}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$, $\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$ і $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$.

Дві тетрарні фази $\text{TbLi}_{0,05}\text{Co}_{0,29}\text{Sn}_2$ та $\text{TbLi}_{0,09}\text{Cu}_{0,25}\text{Sn}_2$ були синтезовані, а їх кристалічні структури визначені за допомогою рентгенівських даних монокристалів. Обидві структури кристалізуються в ромбічній структурі типу CeNiSi_2 у просторовій групі Stct (рис. 15). Атоми Літію утворюють статистичні суміші з атомами Кобальту або Купруму в положенні $4c$.

Електронні структури сполук $\text{TbLi}_{0,05}\text{Co}_{0,29}\text{Sn}_2$ та $\text{TbLi}_{0,09}\text{Cu}_{0,25}\text{Sn}_2$ були розраховані з використанням методу TB-LMTO-ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи тернарні впорядковані моделі для TbCuSn_2 , TbCoSn_2 і TbLiSn_2 .

Атоми Tb, Co, Cu і Li віддають свої електрони атомам Sn. Таким чином, позитивну густину заряду можна спостерігати навколо рідкісноземельних елементів, перехідних металів і атомів Li, а негативна густина заряду присутня лише навколо атомів Sn (рис. 16).

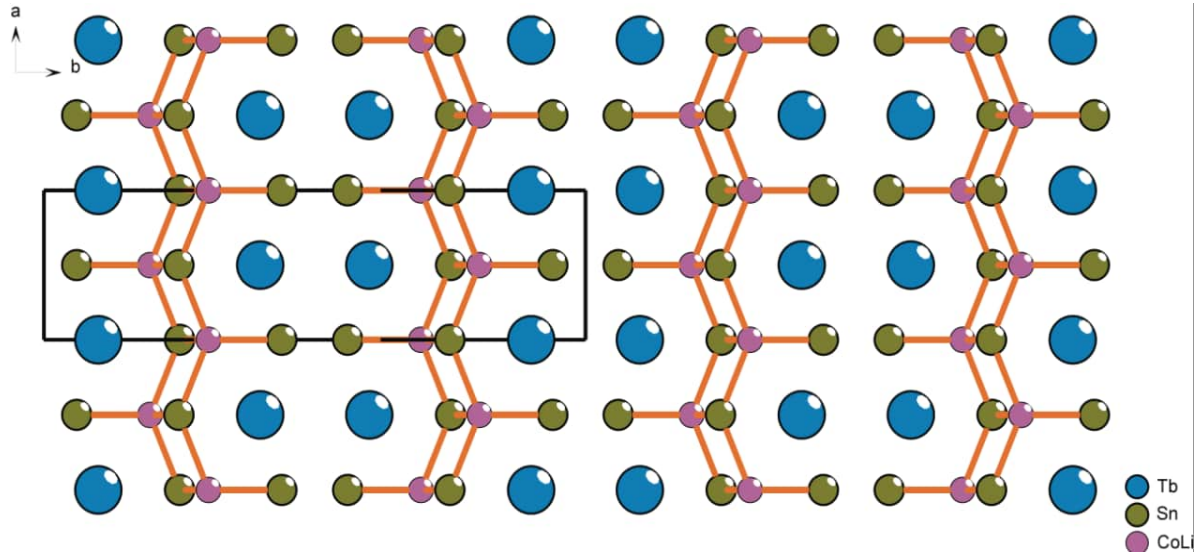


Рис. 15. Елементарна комірка та атомна сітка Co(Li)-Sn- у структурі $\text{TbLi}_{0,05}\text{Co}_{0,29}\text{Sn}_2$

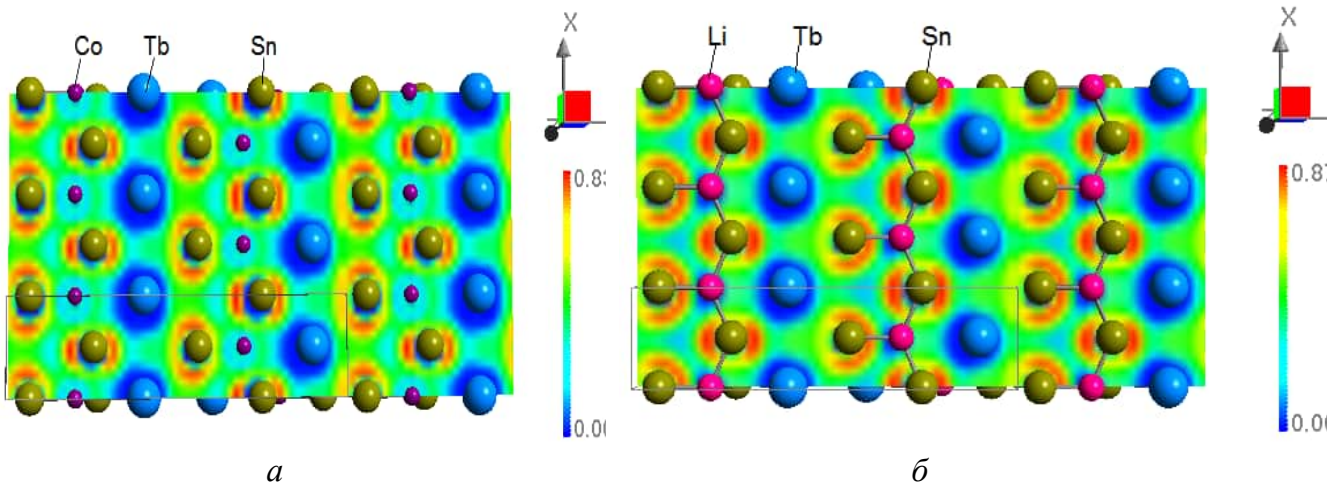


Рис. 16. Локалізація електронної густини (ELF) для впорядкованих моделей TbCoSn_2 (а) та TbLiSn_2 (б)

На підставі структурного аналізу і розрахунків електронної структури ці фази були інтерпретовані як $\infty[\text{Li}(\text{Co}/\text{Cu})\text{-Sn}]^{\delta-}$ поліаніонні сітки, заряд яких компенсований позитивним зарядом Тербію. Атоми Tb не просто виступають в якості донорів електронів, але беруть активну участь у додатковому зв'язку за допомогою полярних взаємодій Tb-Sn. Негативно заряджені поліаніони обох фаз складаються з топологічно подібних структурних блоків, що базуються на Li(Co/Cu)-Sn контактах.

Із досліджених нами сполук до структур із 3D полікатионом/поліаніоном можна віднести сполуки $\text{Ho}_6\text{Li}_x\text{Co}_{31-x}\text{Si}_{18}$, $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$, $\text{TmLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Sn}_2$ та $\text{Tb}_3\text{Li}_x\text{Cu}_{4-x}\text{Sn}_4$.

Аналіз кристалічної структури $\text{Ho}_6\text{Li}_x\text{Co}_{31-x}\text{Si}_{18}$ показує, що атоми Ho утворюють позитивно заряджені катіони, які компенсують негативний заряд $[\text{Co}_{12}\text{Si}_9]^{n-}$ - поліаніонів. Кожен атом Ho оточений 12 атомами Кобальту і 9 атомами Силіцію, при цьому вони утворюють $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластер, який може бути описаний у вигляді злегка спотвореної гексагональної призми з центрованими всіма бічними гранями і трьома бічними ребрами. Упаковка з $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластерів представлена на рис. 17.

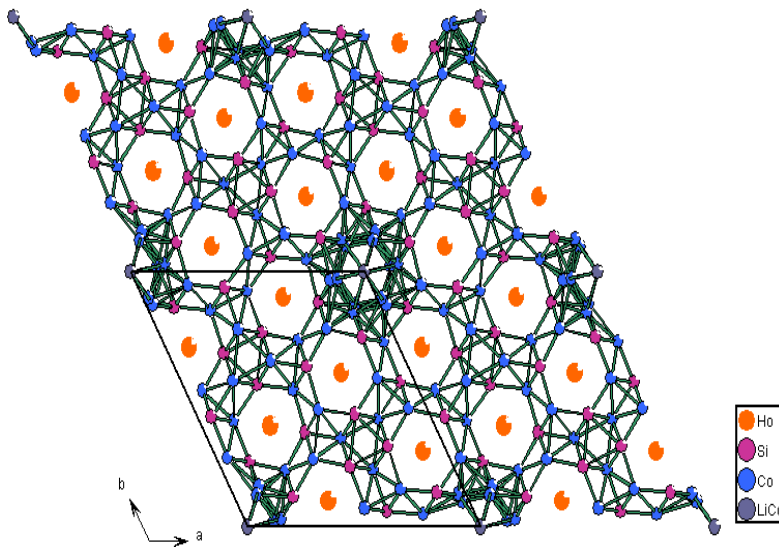


Рис. 17. Укладка $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластерів у структурі сполуки $\text{Ho}_6\text{Li}_x\text{Co}_{31-x}\text{Si}_{18}$

Розподіл атомів Нікелю/Літію і Тулію в 3D-сітці із атомів Стануму для сполуки $\text{TmLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Sn}_2$ показано на рис. 18. Атоми Тулію і Нікелю/Літію утворюють тришаркову тригональну призму навколо атомів Sn6. Крім того, атоми Тулію утворюють базу призми, а атоми Нікелю/Літію центрують бічні грані призми $[\text{SnTm}_6(\text{Ni/Li})_3]$. Ці призми є ізольовані атомами Стануму, які утворюють 3D-сітку.

Дані розрахунків електронної структури з використанням програми TB-LMTO-ASA дозволяють припустити, що атоми Тулію і Нікелю/Літію утворюють позитивно заряджені $n[\text{Tm}_6(\text{Ni/Li})_3]^{m+}$ полікатиони, які компенсують негативний заряд $2n[\text{Sn}]^{m-}$ - поліаніону (рис. 19А).

Це одна із перших структур у якій, можна вважати, носієм позитивного заряду виступає поліедр – тригональна призма із атомів Тулію, бічні ребра якої центровані атомами Ni/Li. Звичайно, це припущення засноване на часткових зарядах. На домінування у цій фазі металічного зв'язку також вказує наявна густина станів (DOS) на рівні Фермі (рис. 19В).

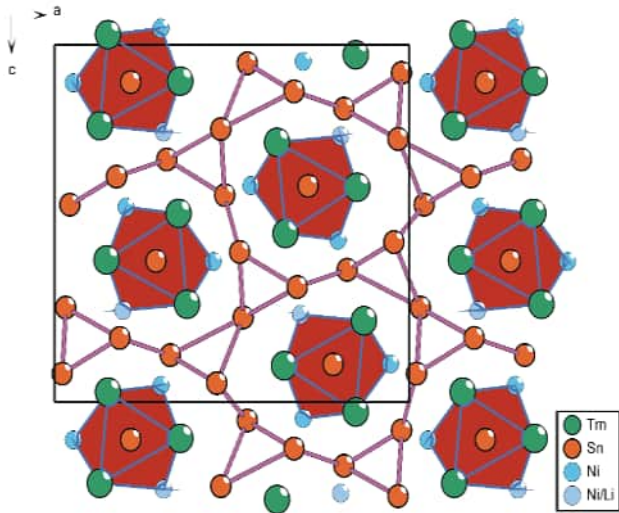


Рис. 18. Укладка тригональних призм із атомів Нікелю/Літію і Тулію в 3D-сітці із атомів Стануму

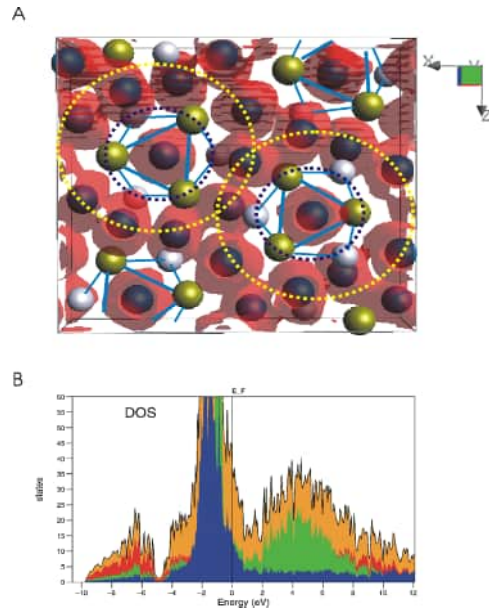


Рис. 19. Ізоповверхня функції ELF (виділено полікатіон та поліаніон) (A); густина станів DOS (B) для $TmLi_xNi_{1-x}Sn_2$

ВИСНОВКИ

На основі проведених комплексних експериментальних досліджень із залученням теоретичних розрахункових методів розв'язано наукову проблему щодо встановлення особливостей фізико-хімічної взаємодії лужних металів із РЗМ-вмісними силіцидами, германідами і станідами та структурних закономірностей синтезованих багатокомпонентних фаз.

1. На основі проведених рентгенофазових, рентгеноструктурних та мікροструктурних досліджень вперше побудовано ізотермічні перерізи при температурі 400 °С дев'яти потрійних систем {La, Tb, Dy}-Li-Si, {La, Nd}-Li-Ge, {Y, Ce, Eu, Tb}-Li-Sn, тернарні сполуки яких рекомендовано використовувати як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз шляхом заміщення атомів Літію атомами *d*-металу (Co, Ni, Cu або Zn). При переході до натрій- та калійвмісних потрійних систем (R-{Na, K}-{Si, Ge, Sn}) встановлено значний зріст хімічної активності сплавів, тому для них досліджено лише окремі зразки із невеликим вмістом лужного металу. Серед 22 відомих на цей час тернарних фаз систем R-Na-{Si, Ge, Sn} 19 інтерметалідів досліджено у цій дисертаційній роботі.
2. Вперше за допомогою рентгенівських методів дослідження, а також скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано при температурі 400 °С частини діаграм фазових рівноваг тринадцяти почотвірних систем {La, Sm}-Li-Co-Si, Tm-Li-Co-Sn, La-Li-Ni-Si, {La, Pr, Nd}-Li-Ni-Ge, {La, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}-Li-Ni-Sn. Обґрунтовано, чому збільшення кількості компонентів у системі не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним явищем утворення твердих розчинів. Введення до потрійних систем РЗМ-{Co, Ni, Cu, Zn}-{Si, Ge, Sn} Літію призводить як до утворення окремих тетрарних сполук (наприклад,

TmLi₂Co₆Sn₂₀, Ce₂Li_{0,39}Ni_{1,61}Si₂), так і твердих розчинів заміщення на основі тернарних фаз (RLi_xT_{1-x}Sn₂ та інші). У випадку інших лужних металів – Натрію і Калію, спостерігається заміщення ними рідкісноземельних елементів (R_{1-x}Na_xNiSn₂), оскільки вирішальним чинником для цих фаз є розмірний фактор.

3. Опрацьовані методики дозволили вперше синтезувати 131 тернарну та тетраарну сполуку. За допомогою методів рентгенівської дифракції від монокристалів та полікристалів для 122 інтерметалідів повністю визначено кристалічну структуру. Вони кристалізуються у 23 відомих структурних типах, а саме: CaLiSi₂, LaPtSi, α-ThSi₂, NdRuSi₂, ZrNiAl, Hf₅CuSn₃, Pr₂LiGe₆, CeNiSi₂, Eu₅Li₆Sn₉, YLiSn, CaBe₂Ge₂, La₃Al₁₁, Ce₂CuGe₆, LuNiSn₂, ZrSi₂, CeAl₂Ga₂, Gd₃Cu₄Ge₄, Sc₆Co₃₀Si₁₉, Mn₅Si₃, Nb₅Cu₄Si₄, Tm₄LiGe₄, CaCu₅ та CaNa₄Sn₆. Також у досліджених системах та споріднених до них підтверджено існування 93 бінарних та тернарних сполук. Для 65 з них рентгенівськими методами уточнено параметри кристалічних ґраток при різних температурах. Описані кристалохімічні особливості цих сполук.

4. Розшифровано та описано 5 нових структурних типів:

La₂LiGe₄Si₂ (просторова група *Cmmm*, символ Пірсона oS18, параметри комірки $a = 0,41462(1)$ нм, $b = 2,10674(6)$ нм, $c = 0,43704(1)$ нм). Сполуку La₂LiGe₄Si₂, як і фази R₂LiGe₆, можна розглядати як представників гомологічного ряду на основі трьох простіших структурних типів: CaF₂, ZrSi₂ і AlB₂. Загальна формула для тернарної серії записується як R_{m+n}M_kX_{2(k+m+n)}; для тетраарної серії її можна представити як R_{m+n}M_kX'_{2(k+n)}X''_{2m} (де m = число фрагментів типу AlB₂ - тригональні призми; n = число фрагментів типу ZrSi₂ – пусті тетрагональні антипризми; k = число фрагментів типу CaF₂ – пусті та заповнені куби).

Tm_{2,2}Co₆Sn₂₀ (просторова група *Fm-3m*, символ Пірсона cP116-x, параметри комірки $a = 1,35365(7)$ нм), TmLi₂Co₆Sn₂₀ (просторова група *Fm-3m*, символ Пірсона cP116, параметри комірки $a = 1,35371(16)$ нм). Встановлено, що структури Tm_{2,2}Co₆Sn₂₀ і TmLi₂Co₆Sn₂₀ належать до невпорядкованих варіантів структурного сімейства, засновником якого є кубічна структура типу Cr₂₃C₆.

Ce₂Li_{0,39}Ni_{1,61}Si₂ (просторова група *P-6m2*, символ Пірсона hP6, параметри комірки $a = 0,40596(3)$ нм, $c = 0,84011(17)$ нм). Запропоновано синтезовану тетраарну нецентросиметричну фазу Ce₂Li_{0,39}Ni_{1,61}Si₂, згідно схеми Bärnighausen, розглядати як похідну від структурного типу BaLiSi в результаті ізоморфного переходу або від структурного типу ZrBeSi через зниження симетрії за механізмом *translationengleiche* з індексом 2.

La₂LiAlGe₂ (просторова група *Imm2*, символ Пірсона oI12, параметри комірки $a = 0,43459(4)$ нм, $b = 0,43461(5)$ нм, $c = 1,4792(3)$ нм). Описано цю нову сполуку як похідну від структурних типів α-GdSi₂, α-ThSi₂ та LaPtSi.

5. З'ясовано, що інтерметаліди складу La₂Li₂Ge₃, La₁₁Li₁₂Ge₁₆, La₇Li₈Ge₁₀ та La₃Li₄Ge₄ є споріднені між собою та утворюють гомологічну серію, яка базується на більш простих структурних типах MgCuAl₂ та AlB₂ і для неї виведено наступну загальну формулу: M_{4m}R_{2m+n}X_{2(m+n)}, де m – число фрагментів типу MgCuAl₂, n – число фрагментів типу AlB₂.

6. Встановлено, що для всіх проаналізованих потрійних систем РЗМ-Li-{Si, Ge, Sn} та РЗМ-T-{Si, Ge, Sn} спостерігається однакова закономірність, що переважна більшість тернарних фаз знаходиться в областях, обмежених вмістом р-елементу

від 30 до 60 ат. %. Виявлено, що простішою є взаємодія компонентів у системах з Літієм, ніж із перехідними металами. Значну роль у такій відмінності відіграє незмішуваність Літію з рідкісноземельними металами. Найбільш поширеними складами тернарних сполук у потрійних системах є $R\text{LiX}_2$, $R\text{LiX}$, $R_2\text{Li}_2\text{X}_3$, $R_3\text{Li}_2\text{X}_3$, $R_4\text{LiX}_4$, $R(\text{M},\text{Si})_2$, RTX_2 , RTX_3 , RTX , RT_2X_2 та $\text{R}_2\text{T}_3\text{X}_5$.

7. Вперше систематизовано інтерметаліди, базуючись на концепції електронної локалізації як причини утворення хімічного зв'язку. На основі кристалохімічного аналізу та даних з обчислення електронної структури вперше встановлено, що у більшості синтезованих багатокомпонентних інтерметалідів, окрім основного металічного зв'язку, є деяка частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного. У досліджених нами сполуках наявність лужних металів підсилює часткову іонізацію атомів, тому, окрім металічного, збільшується частка іонного зв'язку. У випадку сполук із великим вмістом *p*-елементів (Si, Ge, Sn та інші) додатковою є ковалентна взаємодія. Збільшення числа компонентів у системах, як правило, приводить до посилення додаткових взаємодій.
8. Встановлено, що іонізація атомів металу може приводити до утворення структур з одноатомними катіонами/аніонами (фази складу $R_5\text{Li}_x\text{M}_3$) та з багатоатомними полікатіонами/поліаніонами (фази складу $R_5\text{Na}_4\text{M}_4$, $R\text{Na}_4\text{Sn}_6$, $\text{Tm}_{2,2}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$, $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ та інші). Виявлено існування структур з шаруватими 2D полікатіонами/поліаніонами, які реалізуються у досліджених сполуках складів: RX_2 , $R\text{Li}_x\text{M}_2$, $R\text{Li}_{1-x}\text{T}_x\text{M}_2$, $R_{1-x}(\text{Na/K})_x\text{M}_2$, $R_2\text{LiGe}_6$, $R_2\text{LiGe}_{6-x}\text{Si}_x$, $R_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$, $R_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$, $R_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$, $R_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$, $\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$ і $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$. Доведено існування структур з шаруватими 3D полікатіонами/поліаніонами, до яких з досліджених сполук можна віднести фази складів $\text{Ho}_6\text{Li}_x\text{Co}_{31-x}\text{Si}_{18}$, $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$, $\text{TmLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Sn}_2$ та $\text{Tb}_3\text{Li}_x\text{Cu}_{4-x}\text{Sn}_4$.
9. На основі експериментальних електрохімічних досліджень з'ясовано, що заміщуючи атоми перехідного металу лужним металом та *p*-елементом можна зменшити рівноважний тиск та збільшити вміст водню в гідридній фазі максимально до складу $\text{LaNi}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{H}_{6,7}$, тобто гідрогенсорбційна ємність зростає на 11 % у порівнянні до вихідної фази LaNi_5 . Сплави на основі сполуки LaCo_5 мають дещо менші значення гідрогенсорбційної ємності. Фазу $\text{LaNi}_{4,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Li}_{0,2}$ рекомендовано в якості адсорбуючого матеріалу для накопичувачів водню.
10. Встановлено, що деякі електроди з приготовлених сплавів показують добру цикльованість і високу розрядну ємність. Зокрема, для електродів літій-легованих чотирикомпонентних сплавів $\text{LaCo}_{4,6}(\text{Al/Li})_{0,4}$ і $\text{LaNi}_{4,6}(\text{Al/Li})_{0,4}$ розрядна ємність збільшилася до 25 % у порівнянні з потужністю електродів із бінарних сплавів LaCo_5 і LaNi_5 . Фази $\text{LaCo}_{4,6}(\text{Al/Li})_{0,4}$ і $\text{LaNi}_{4,6}(\text{Al/Li})_{0,4}$ запропоновано для використання в якості анодних матеріалів для високоенергоємних металогідридних джерел струму.
11. Уперше виявлено, що загальний процес літіювання бінарних фаз Gd_5Sn_3 та Y_5Sn_3 відбувається у два етапи. Перший з них полягає у включенні Літію в структурні порожнини, а другий є розкладанням гексагональної фази на нові фази і заміщення атомів Стануму Літієм. Здатність Літію до втілення у бінарні фази Gd_5Sn_3 та

Y_5Sn_3 , а також оборотність та висока циклічність цього процесу дозволяють рекомендувати ці сполуки в якості електродних матеріалів для літій-іонних акумуляторів.

Статті у закордонних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз

1. **Stetskiv A.** Pentaterybium lithium tristannide Tb_5LiSn_3 / **A. Stetskiv**, I. Tarasiuk, R. Misztal, V. Pavlyuk // Acta Crystallographica. – 2011. – E67. – P. i61. (*Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання масиву експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).
2. **Stetskiv A.** Crystal and electronic structures of La_2LiGe_{6-x} ($x = 0.21$) and $La_2LiGe_4Si_2$ / **A. Stetskiv**, R. Misztal, V. Pavlyuk // Acta Crystallographica. – 2012. – C68. – P. i60-i64. (*Особистий внесок здобувача: планування та проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису*).
3. **Stetskiv A.** Terbium (lithium zinc) distannide, $TbLi_{1-x}Zn_xSn_2$ ($x = 0.2$) / **A. Stetskiv**, I. Tarasiuk, B. Rozdzyńska-Kielbik, I. Oshchapovsky, V. Pavlyuk // Acta Crystallographica. – 2012. – E68. – P. i16. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної структури, обробка та узагальнення результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).
4. Pavlyuk V. The isothermal section of the phase diagram of Li–La–Ge system at 400 °C / V. Pavlyuk, **A. Stetskiv**, B. Rozdzyńska-Kielbik // Intermetallics. – 2013. – Vol.43. – P.29-37. (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез сплавів, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу, підготовка та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).
5. **Stetskiv A.** $Tm_{2.22}Co_6Sn_{20}$ and $TmLi_2Co_6Sn_{20}$ stannides as disordered derivatives of the $Cr_{23}C_6$ structure type / **A. Stetskiv**, B. Rozdzyńska-Kielbik, V. Pavlyuk // Acta Crystallographica. – 2013. – C69. – P.683-688. (*Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічних структур, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).
6. **Stetskiv A.** Crystal and electronic structure of $TbCo_{0.29}Li_{0.05}Sn_2$ and $TbCu_{0.25}Li_{0.09}Sn_2$ / **A. Stetskiv**, V. Pavlyuk // Chemistry, Environment, Biotechnology. – 2013. – Vol. XVI. – P.117-125. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної та електронної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).
7. **Stetskiv A.** Thulium nickel/lithium distannide, $TmNi_{1-x}Li_xSn_2$ ($x = 0.035$) / **A. Stetskiv**, I. Tarasiuk, R. Misztal, V. Pavlyuk // Acta Crystallographica. – 2013. – E69. – P. i76. (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).
8. **Stetskiv A.** The $Ce_2Li_{0.39}Ni_{1.61}Si_2$ structure as a new derivative of the AlB_2 family. / **A. Stetskiv**, B. Rozdzyńska-Kielbik, V. Pavlyuk. // Acta Crystallographica. – 2014. – C70. –

P. 622-626. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної та електронної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

9. **Stetskiv A.** The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of $\text{LaT}_{5-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Co, Ni}$ and $M = \text{Al, Ge, Li}$) phases / **A. Stetskiv**, B. Rożdżyńska-Kiełbik, G. Kowalczyk, W. Prochwicz, P. Siemion, V. Pavlyuk // *Solid State Sciences*. – 2014. – Vol. 38. – P. 35-41. (*Особистий внесок здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, дослідження фізико-хімічних властивостей, написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

10. **Stetskiv A.** Grown from lithium flux, the $\text{ErCo}_5\text{Si}_{3.17}$ silicide is a combination of disordered derivatives of the UCo_5Si_3 and $\text{Yb}_6\text{Co}_{30}\text{P}_{19}$ structure types / **A. Stetskiv**, B. Rozdzyńska-Kielbik, R. Misztal, V. Pavlyuk // *Acta Crystallographica*. – 2015. – C71. – P.506-510. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної та електронної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

11. Kowalczyk G. Lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R = \text{Y}$ and Gd) alloys / G. Kowalczyk, V. Kordan, **A. Stetskiv**, V. Pavlyuk // *Intermetallics*. – 2016. – Vol.70. – P.53-60. (*Особистий внесок здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, дослідження фізико-хімічних властивостей, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

Статті у фахових виданнях України

1. Ощাপовський І. Дослідження області гомогенності сполуки $\text{TbZn}_x\text{Sn}_{2-x}$ / І. Ощাপовський, В. Павлюк, **А. Стецьків** // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2012. – Вип.53. – С.140-145. (*Особистий внесок здобувача: вибір складу сплавів, експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

2. **A. Stetskiv.** Crystal and electronic structure of $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$ / **A. Stetskiv**, I. Tarasiuk, V. Pavlyuk // *Chemistry of Metals and Alloys*. – Vol. 5, Issue $\frac{3}{4}$. – 2012. – P.148-154. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної та електронної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

3. **Стецьків А.** Кристалічна та електронна структура $\text{Tm}(\text{Ni},\text{Li})_{0.34}\text{Sn}_2$ / **А. Стецьків**, В. Павлюк // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2013. – Вип.54. – С.116-121. (*Особистий внесок здобувача: планування та проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису спільно з всіма авторами*).

4. **Стецьків А.О.** Синтез і кристалічна структура $\text{Tm}_6\text{Li}_{0.56}\text{Co}_{11.44}\text{Sn}_{10}$ / **А.О. Стецьків**, В.В. Павлюк // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія*. – Івано-Франківськ: 2014. – Вип. XVIII. – С.47-50. (*Особистий внесок*

здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами).

5. **Стецьків А.** Кристалічна структура фази $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ / **А. Стецьків**, В. Павлюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2014. – Випуск 55. Частина 1. – С.100-106. (Особистий внесок здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами).

6. **Стецьків А.О.** Кристалічна структура R_4NaSn_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) / **А.О. Стецьків**, В.В. Павлюк // Науковий вісник Ужгородського університету (Серія Хімія). – 2014. – № 2 (32). – С.23-27. (Особистий внесок здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами).

7. **Stetskiv A.** Structural peculiarities and electrochemical properties of R_5M_3 ($R = La, Gd; M = Ge, Sn$) doped by lithium / **A. Stetskiv**, V. Kordan, I. Tarasiuk, O. Zelinska, V. Pavlyuk // Chemistry of Metals and Alloys. – Vol. 7. Issue ½. – 2014. – P.106-111. (Особистий внесок здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, дослідження фізико-хімічних властивостей, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами).

8. **Стецьків А.О.** Синтез і дослідження кристалічної структури сполуки $Ho_6Co_{31-x}Li_xSi_{18}$ ($x=0.54$) / **А.О. Стецьків**, В.В. Павлюк // Науковий вісник Чернівецького університету. – Випуск 768.: Хімія. – 2015. – С. 20-23. (Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами).

9. **Стецьків А.О.** Синтез та дослідження кристалічної структури сполуки $Eu_5Na_4Ge_4$ / **А.О. Стецьків** // Науковий вісник Ужгородського університету (Серія Хімія). 2015, №1 (33). – С.22–27.

10. **А. Стецьків.** Кристалічна структура Rn_4Sn_6 ($R = Yb, Eu$) / **А. Стецьків**, В. Павлюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2015. – Випуск 56. Частина 1. – С.109-114. (Особистий внесок здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами).

11. **Стецьків А.О.** Кристалічна та електронна структура сполуки $Yb_5Na_4Ge_4$ / **А.О. Стецьків** // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2015. – Вип. XIX. – С.50-54.

12. **Стецьків А.О.** Уточнення кристалічної структури бінарної сполуки $TbSn_2$ методом монокристалу / **А.О. Стецьків**, В.В. Павлюк // Науковий вісник Ужгородського університету (Серія Хімія). – 2016. – №1 (35). – С.37-40. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез сплавів, визначення кристалічної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами).

13. **Стецьків А.** Структура твердих розчинів $R\text{Co}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}$) / **А. Стецьків, В. Павлюк** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Випуск 57. Частина 1. – С.84-88. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, вибір і синтез сплавів, визначення кристалічної структури, обробка результатів, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

14. **Стецьків А.О.** Дослідження тетрарної сполуки $\text{TmLi}_{0,71}\text{Co}_{1,29}\text{Sn}_2$ методом монокристалу / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2016. – Вип. XX. – С.40-43. (*Особистий внесок здобувача: синтез сплавів, отримання масивів експериментальних інтенсивностей, визначення кристалічної структури, оформлення та написання статті проведено спільно з всіма авторами*).

Опубліковані праці, які додатково відображають результати дисертації

1. **Stetskiv A.** Crystal and electronic structures of $\text{La}_2\text{LiGe}_{6-x}$ ($x = 0.21$) and ordered superstructure of $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$ / **A. Stetskiv, R. Misztal, V. Pavlyuk** // XVIII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, September 12-15, 2012. – P.57-58.

2. **Стецьків А.О.** Кристалічна структура сполуки Tb_5LiSn_3 / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали I Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми фізики, хімії та біології. ФізХімБіо - 2012». – Севастополь, 28-30 листопада 2012. – С.75-76.

3. **Стецьків А.О.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-La-Ge при 670 K / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Тези доповідей XIV міжнародної наукової конференції «Львівські хімічні читання - 2013». – Львів, 26-29 травня 2013. – С. H59.

4. **Stetskiv A.** Crystal and electronic structures of $\text{TmNi}_{1-x}\text{Li}_x\text{Sn}_2$ / **A. Stetskiv, I. Tarasiuk, V. Pavlyuk** // XII-th International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. – Lviv, September 22-26, 2013. – P. 90.

5. **Стецьків А.О.** Синтез і кристалічна структура $\text{Tm}(\text{Ni},\text{Li})_{0,34}\text{Sn}_2$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства». – Макіївка, 30 вересня-4 жовтня 2013. – С. 96.

6. **Стецьків А.О.** Синтез та електронна структура $\text{Tm}(\text{Ni},\text{Li})_{0,34}\text{Sn}_2$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю «Бабенківські читання - 2013». – Івано-Франківськ, 24-25 жовтня 2013. – С. 94.

7. **Стецьків А.О.** Синтез і кристалічна структура сполуки $\text{TbLi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sn}_2$ ($x=0,2$) / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасні проблеми природничих наук та методики викладання». – Ніжин, 24-25 жовтня 2013. – С. 167-168.

8. **Стецьків А.О.** Кристалічна структура сполук $\text{TbCo}_{0,29}\text{Li}_{0,05}\text{Sn}_2$ та $\text{TbCu}_{0,25}\text{Li}_{0,09}\text{Sn}_2$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми фізики, хімії та біології. ФізХімБіо - 2013». – Севастополь, 27-29 листопада 2013. – С. 45-46.

9. **Стецьків А.О.** Синтез і кристалічна структура $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали XI Всеукраїнської з міжнародною участю науково-практичної конференції «Наука України. Перспективи та потенціал». – Київ, 26-27 вересня 2014. – С. 100-102.
10. **Стецьків А.О.** Електронна структура $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасна наука: теорія і практика». – Запоріжжя, 28-29 листопада 2014. – С. 209-210.
11. **Стецьків А.О.** Дослідження кристалічної структури фази $\text{Tb}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Li}_x\text{Sn}_4$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали XII Всеукраїнської з міжнародною участю науково-практичної конференції «Наука України. Перспективи та потенціал». – Одеса, 20-21 лютого 2015. – С. 118-119.
12. **Стецьків А.О.** Синтез і дослідження кристалічної структури тернарної сполуки $\text{Tm}_{2,22}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ / **А.О. Стецьків** // Матеріали V Всеукраїнської з міжнародною участю науково-практичної конференції «Наукова дискусія: теорія, практика, інновації». – Київ, 27-28 березня 2015. – С. 126-128.
13. **Стецьків А.О.** Дослідження кристалічної структури тетрарної сполуки $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ / **А.О. Стецьків** // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук». – Одеса, 03-04 квітня 2015. – С. 51-52.
14. **Стецьків А.О.** Електронна структура тетрарних сполук $\text{TbCo}_{0,29}\text{Li}_{0,05}\text{Sn}_2$ та $\text{TbCu}_{0,25}\text{Li}_{0,09}\text{Sn}_2$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали II науково-практичної конференції з міжнародною участю «Природничі читання». – Чернівці, 14-17 травня 2015. – С. 223-224.
15. **Stetskiv A.** Electrochemical lithiation and magnesiation of R_5Sn_3 ($\text{R}=\text{Y, Gd}$) alloys / **A. Stetskiv, V. Kordan, G. Kowalczyk, B. Rożdżyńska-Kielbik, V. Pavlyuk** // Тези доповідей XV міжнародної наукової конференції «Львівські хімічні читання - 2015». – Львів, 24-27 травня 2015. – С. Н14.
16. **Стецьків А.О.** Кристалічна структура сполуки $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасна наука: теорія і практика». – Київ, 26-27 червня 2015. – С. 149-151.
17. **Kowalczyk G.** Electrochemical investigation of $\text{Sm}_2\text{Co}_{16}\text{Li}_{0,5}\text{M}_{0,5}$ ($\text{M} = \text{Al, Sn}$) / **G. Kowalczyk, A. Stetskiv, V. Pavlyuk** // XX-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, September 13-16, 2015. – P.98.
18. **Стецьків А.О.** Дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Gd}_5\text{Li}_{0,4}\text{Sn}_3$ / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Наука України: проблеми сьогодення та перспективи розвитку». – Київ, 25-26 вересня 2015. – С. 128-129.
19. **Стецьків А.О.** Структурні особливості твердого розчину $\text{La}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$ ($x = 0-0,4$) / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю «Бабенківські читання - 2015». – Івано-Франківськ, 29-30 жовтня 2015. – С. 102.
20. **Стецьків А.О.** Вивчення електронної структури сполуки Gd_5LiSn_3 . / **А.О. Стецьків.** // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції

«Сучасна наука: теорія і практика». – Запоріжжя, 27-28 листопада 2015. – С. 138-139.

21. **Стецьків А.О.** Кристалічна структура нового станіду Nd_4NaSn_4 / **А.О. Стецьків** // Тези доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи розвитку сучасної науки». – Харків, 04-05 грудня 2015. – Частина II. – С. 152-154.

22. **Стецьків А.О.** Синтез та кристалічна структура германіду $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ / **А.О. Стецьків** // Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Наукова дискусія: теорія, практика, інновації». – Київ, 25-26 березня 2016. – С. 67-69.

23. **Стецьків А.О.** Вивчення кристалічної структури станіду YbNa_4Sn_6 / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали II міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук». – Ужгород, 08-09 квітня 2016. – Частина I. – С. 159-161.

24. **Стецьків А.О.** Електронна структура тернарної сполуки $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ / **А.О. Стецьків** // Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи розвитку сучасної науки». – Чернігів, 06-07 травня 2016. – Частина I. – С. 20-22.

25. **Стецьків А.О.** Дослідження кристалічної структури станіду EuNa_4Sn_6 методом монокристалу / **А.О. Стецьків, В.В. Павлюк** // Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції «Природничі читання». – Чернівці, 19-22 травня 2016. – С. 187-188.

26. **Стецьків А.О.** Кристалічна структура тернарного германіду $\text{Eu}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ / **А.О. Стецьків** // Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми сучасної науки». – Одеса, 03-04 червня 2016. – Частина I. – С. 26-28.

27. **Stetskiv A.** The ternary systems R-Li-Sn (R = Y, Ce, Eu, Tb) / **A. Stetskiv, V. Pavlyuk** // XIII-th International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. – Lviv, September 25-29, 2016. – P. 64.

АНОТАЦІЯ

Стецьків А.О. Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України, Львів, 2017.

Дисертаційна робота присвячена вивченню загальних закономірностей та кристалохімічних особливостей силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів. У результаті проведених досліджень побудовано ізотермічні перерізи дев'яти потрійних систем $\{\text{La}, \text{Tb}, \text{Dy}\}\text{-Li-Si}$, $\{\text{La}, \text{Nd}\}\text{-Li-Ge}$, $\{\text{Y}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}\}\text{-Li-Sn}$ та частини діаграм фазових рівноваг тринадцяти почотвірних систем $\{\text{La}, \text{Sm}\}\text{-Li-Co-Si}$, Tm-Li-Co-Sn , La-Li-Ni-Si , $\{\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}\}\text{-Li-Ni-Ge}$, $\{\text{La}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}\}\text{-Li-Ni-Sn}$. Вперше синтезовано 131 тернарну та тетрарну сполуку. Для 122 з цих інтерметалідів повністю визначена кристалічна структура. Вони кристалізуються у 23 відомих структурних типах. У досліджених системах та споріднених до них підтверджено існування 93 подвійних та потрійних сполук. Для

65 з них рентгенівськими методами уточнено параметри кристалічних ґраток при різних температурах.

Встановлено утворення 5 нових структурних типів: $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$, $\text{Tm}_{2,2}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$, $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$, $\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$ та $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$. Доведено, що для всіх проаналізованих потрійних систем спостерігається однакова закономірність, що переважна більшість тернарних фаз знаходиться в областях, обмежених вмістом *p*-елементу від 30 до 60 ат. %. Виявлено, що збільшення кількості компонентів у системі не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним явищем утворення твердих розчинів.

Вперше систематизовано інтерметаліди, базуючись на концепції електронної локалізації як причини утворення хімічного зв'язку. На основі кристалохімічного аналізу встановлено, що у більшості синтезованих сполук, окрім основного металічного зв'язку, є деяка частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного. Виявлено, що іонізація атомів може приводити до утворення структур з одноатомними катіонами/аніонами, багатоатомними полікатіонами/поліаніонами, з шаруватими 2D та 3D полікатіонами/поліаніонами. Для окремих сполук вивчено загальний процес літіювання, параметри гідрогенсорбційної та розрядної ємності. Деякі синтезовані сполуки рекомендовано використовувати в якості анодних матеріалів для високоенергоємних металогідрідних джерел струму, адсорбуючих матеріалів для накопичувачів водню, електродних матеріалів для літій-іонних акумуляторів.

Ключові слова: інтерметаліди, лужні метали, рідкісноземельні метали, діаграма стану, ізотермічний переріз, кристалічна структура, координація атомів, фізико-хімічні властивості.

АННОТАЦІЯ

Стецьків А.О. Структурная химия силицидов, германидов и станнидов щелочных и редкоземельных металлов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Львовский национальный университет имени Ивана Франко МОН Украины, Львов, 2017.

Диссертация посвящена изучению общих закономерностей и кристаллохимических особенностей силицидов, германидов и станнидов щелочных и редкоземельных металлов. В результате проведенных исследований построены изотермические сечения девяти тройных систем $\{\text{La}, \text{Tb}, \text{Dy}\}\text{-Li-Si}$, $\{\text{La}, \text{Nd}\}\text{-Li-Ge}$, $\{\text{Y}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}\}\text{-Li-Sn}$ и части диаграмм фазовых равновесий тринадцати тетрарных систем $\{\text{La}, \text{Sm}\}\text{-Li-Co-Si}$, Tm-Li-Co-Sn , La-Li-Ni-Si , $\{\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}\}\text{-Li-Ni-Ge}$, $\{\text{La}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}\}\text{-Li-Ni-Sn}$. Впервые синтезировано 131 тройное и тетрарное соединение. Для 122 из этих интерметаллидов полностью определена кристаллическая структура. Они кристаллизуются в 23 известных структурных типах. В исследованных системах и родственных им подтверждено существование 93 двойных и тройных соединений. Для 65 из них рентгеновскими методами уточнено параметры кристаллических решеток при различных температурах.

Установлено образование 5 новых структурных типов: $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$, $\text{Tm}_{2,2}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$, $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$, $\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$ и $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$. Доказано, что для всех проанализированных тройных систем наблюдается одинаковая закономерность, что подавляющее большинство тройных фаз находятся в областях, ограниченных содержанием *p*-элемента от 30 до 60 ат. %. Выявлено, что увеличение количества компонентов в системе не приводит к увеличению числа интерметаллических соединений, зато становится более характерным явлением образование твердых растворов.

Впервые систематизированы интерметаллиды, основываясь на концепции электронной локализации как причины образования химической связи. На основе кристаллохимического анализа установлено, что в большинстве синтезированных соединений, кроме основной металлической связи, есть некоторая доля других типов связей, в частности ковалентной или ионной. Установлено, что ионизация атомов может приводить к образованию структур с одноатомными катионами/анионами, многоатомными поликатионами/полианионами, с слоистыми 2D и 3D поликатионами/полианионами. Для отдельных соединений изучен общий процесс литирования, параметры гидрогенсорбционной и разрядной емкости. Некоторые синтезированные соединения рекомендуется использовать в качестве анодных материалов для высокоэнергоемких металлгидридных источников тока, адсорбирующих материалов для накопителей водорода, электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: интерметаллиды, щелочные металлы, редкоземельные металлы, диаграмма состояния, изотермическое сечение, кристаллическая структура, координация атомов, физико-химические свойства.

ANNOTATION

Stetskiv A.O. Structural chemistry of silicides, germanides and stannides of alkali and rare earth metals. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Chemical Science by specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. Ivan Franko National University of Lviv. Lviv, 2017.

The thesis is devoted to the study of general regularities and crystal chemistry characteristics of silicides, germanides and stannides of alkali and rare earth metals. As a result of the research isothermal sections of nine ternary systems of $\text{La, Tb, Dy}\}-\text{Li-Si}$, $\{\text{La, Nd}\}-\text{Li-Ge}$, $\{\text{Y, Ce, Eu, Tb}\}-\text{Li-Sn}$ and parts of thirteen phase diagrams of quaternary systems of $\{\text{La, Sm}\}-\text{Li-Co-Si}$, Tm-Li-Co-Sn , La-Li-Ni-Si , $\{\text{La, Pr, Nd}\}-\text{Li-Ni-Ge}$, $\{\text{La, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}\}-\text{Li-Ni-Sn}$. 131 ternary and quaternary compounds were synthesized for the first time. For 122 of these intermetallic compounds crystal structures were fully defined. They crystallize in 23 known structural types. In the studied and related to them systems was confirmed the existence of 93 binary and ternary compounds. Parameters of crystal lattices at different temperatures for 65 of these were specified by X-ray methods.

Formation of 5 new structural types was found: $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$, $\text{Tm}_{2,2}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$, $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$, $\text{Ce}_2\text{Li}_{0,39}\text{Ni}_{1,61}\text{Si}_2$ та $\text{La}_2\text{LiAlGe}_2$. For all analyzed ternary systems the same pattern was observed, the vast majority of the ternary phase is in areas of limited from 30 to 60 at.% content of elements of *p*-block. It was discovered that increasing the number of

components in the system does not increase the number of intermetallic compounds but causes more prevalent the formation of solid solutions.

Intermetallic compounds were systematized for the first time basing on the concept of electronic localization as a reason for the formation of chemical bonds. Relying on the crystallochemistry analysis it was found that most of the synthesized compounds through primary metallic bonds have other bonds, for example covalent or ionic. It was established that the ionization of atoms can lead to the formation of structures with monatomic cations/anions, polyatomic polycations/polyanions, and structures with layers of 2D and 3D polycations/polyanions. For some of the compounds general process of lithiation, parameters of hydrogen sorbtion and discharge capacity were studied. Some of the synthesized compounds are recommended to use as anode materials for metal hydride power sources with high energy capacitance, absorbent materials for hydrogen storage, electrode materials for lithium-ion batteries.

Key words: intermetallic compounds, alkali metals, rare earth metals, phase diagram, isothermal section, crystal structure, coordination of atoms, physical and chemical properties.

Підписано до друку 21.04.2017 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Умовних друк. арк. 2,1. Тираж 100 прим.

Друк: підприємець Голіней О.М.
м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел. (0342) 58 04 32, +38 050 540 30 64

