

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

КОВАЛЬЧУК ІГОР ВАСИЛЬОВИЧ



УДК 546.8+546.112:+546.82/83

**НОВІ ГІДРИДИ СТАБІЛІЗОВАНИХ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК
НА ОСНОВІ ТИТАНУ, ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-механічному інституті імені Г. В. Карпенка НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
ЗАВАЛІЙ Ігор Юліанович,
Фізико-механічний інститут імені Г. В. Карпенка НАН
України, завідувач відділу водневих технологій та матеріалів
альтернативної енергетики

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
ВАСИЛЕЧКО Леонід Орестович,
Національний університет “Львівська Політехніка”, професор
кафедри напівпровідникової електроніки

кандидат хімічних наук, старший дослідник
МІЛІАНЧУК Христина Юріївна,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться “___” _____ 2020 р. о___⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти та науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова 5).

Автореферат розісланий “___” _____ 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних, професор



З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Відкриття металогідридних матеріалів на основі інтерметалічних сполук (ІМС) є одним з визначних досягнень сучасного матеріалознавства. Протягом останніх 30-40 років дослідження нових систем інтерметалід-водень набуло великих масштабів, а проведені дослідження дозволили отримати цілий ряд результатів, важливих як для фундаментальної науки так і для практичного застосування.

Унікальні особливості гідридів інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію полягають у їх здатності при помірних температурах 20-100 °С та тисках 0,1-10 бар накопичувати водень до об'ємних концентрацій, які в 1,5-2 рази перевищують відповідну величину для рідкого водню. Невеликі зміни температури та тиску дозволяють зміщувати рівновагу взаємодії або у бік утворення гідридів ІМС, або в бік виділення водню, і завдяки цьому гідриди ІМС виступають як безпечні акумулятори водню багатократної дії (> 1000 циклів).

У практичному застосуванні сполуки різних класів мають певні переваги та недоліки. Так, сполуки на основі рідкісноземельних металів (РЗМ) володіють високою швидкістю зворотної абсорбції водню. Разом з цим, для них характерна недостатньо висока корозійна стійкість по відношенню до активних газів. Сполуки на основі Цирконію є дешевшими за РЗМ-вмісні, характеризуються підвищеною воденсорбційною ємністю та корозійною стійкістю. Проте, у більшості випадків вони утворюють достатньо стабільні гідриди, що ускладнює їх застосування як акумуляторів водню.

Застосування ІМС та сплавів Цирконію як абсорбентів водню викликає глибокий інтерес дослідників у багатьох країнах світу. Найширше досліджують цирконійвмісні фази Лавеса ZrM_2 , які володіють достатньо високими величинами воденсорбційної ємності, а сплави на їх основі можуть використовуватися як негативні електроди в Ni-МГ хімічних джерелах струму. Сплави на основі потрійних систем Ti-Zr-Ni та Ti-Zr-Fe представляють інтерес для використання у металогідридних технологіях через їхню дешевизну та наявність у них великої кількості воденсорбуючих фаз з різною кристалічною структурою. Цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень є споріднені сполуки на основі Гафнію. Зокрема для сполуки Hf_2Fe (СТ Ti_2Ni) було виявлено індуковане втіленням атомів Гідрогену магнітне впорядкування.

Поряд з фазами Лавеса, інтерметалічні сполуки з кубічною структурою типу Ti_2Ni є одними з найбільш поширених у системах на основі Ti, Zr, Hf. Особливо розширює області існування таких фаз введення O, N та C як стабілізуючих елементів. Воденсорбційні властивості багатьох стабілізованих сполук зі структурою типу Ti_2Ni вже досліджено в роботах науковців ФМІ НАН України. Показано, що вплив Оксигену на воденсорбційні властивості стабілізованих сполук є складним.

Зокрема, зростання вмісту стабілізуючого елемента призводить до зменшення воденсорбційної ємності. Разом з тим направлене введення його в матеріал може призводити до покращення таких характеристик як легкість активації, стійкість до

диспропорціонування тощо.

Вперше об'єктами наших досліджень стали фази на основі Цирконію та Гафнію складу A_3B (СТ Re_3B) та A_9B_4X (СТ Hf_9Mo_4B), які утворюються за присутності стабілізуючих p -елементів (O, S, N, P, B тощо). В останньому випадку одночасне заповнення октаедричних та тригонально-призматичних пустот атомами p -елементів створює можливість зміни їх вмісту в широкому інтервалі (до складу $A_9B_4X_4$ для $Zr_9V_4S_4$, $Zr_9Nb_4S_4$, тощо), що в свою чергу визначає і зміну їх воденьсорбційних властивостей.

Отже представлена робота присвячена синтезу та дослідженню нових гідридів стабілізованих Оксигеном та іншими p -елементами сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію, що відносяться до структурних типів Re_3B , Hf_9Mo_4B та Ti_2Ni . Особлива увага зосереджена на їх воденьсорбційних та термодесорбційних властивостях, кристалічній структурі синтезованих гідридів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у Фізико-механічному інституті НАН України протягом 2003-2020 рр. в рамках основних завдань фундаментальних і прикладних досліджень у галузі металогідридних технологій, визначених Постановою Президії НАН України №400 від 25 грудня 1996 року "Про сучасний стан наукових досліджень та перспективи розвитку нових металогідридних технологій в Україні" та держбюджетних тем: НД-27/250 "Розробка воденьакумулюючих та гетерних матеріалів з заданими експлуатаційними характеристиками для потреб водневої енергетики" (2002–2004 рр., номер державної реєстрації 0102U002679), НД-27/261 "Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та постійних магнітів на основі P_3M , Zr, Ti та Mg" (2003–2005 рр., номер державної реєстрації 0103 U003353); НД-27/261 "Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та постійних магнітів на основі P_3M , Zr, Ti та Mg" (2006–2008 рр., номер державної реєстрації 0103 U003353); НД-27/261 "Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та постійних магнітів на основі P_3M , Zr, Ti та Mg" (2009–2011 рр., номер державної реєстрації 0103 U003353); в яких дисертант брав безпосередню участь як виконавець. Ряд результатів отримано під час виконання індивідуального міжнародного гранту INTAS № 06-1000019-6490 (2007–2008 рр.). Значна частина досліджень та підготовка роботи до захисту виконана згідно з планом роботи аспіранта Фізико-механічного інституту НАН України у 2003–2007 рр.

Мета і задачі дослідження: Мета даної роботи - синтезувати нові гідриди стабілізованих ІМС на основі Титану, Цирконію та Гафнію, зокрема, фаз $Zr(Hf)_3MO_x$ (структурний тип Re_3B), κ -фаз зі структурою типу Hf_9Mo_4B та η -фаз зі структурою типу Ti_2Ni ; визначити кристалічну структуру синтезованих гідридів (дейтеридів) та з'ясувати вплив легких неметалевих атомів втілення (O, S, N, Si) на структуру та воденьсорбційні властивості нових гідридних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети передбачалось виконати наступні завдання:

- синтезувати нові та відомі стабілізовані вихідні ІМС на основі Титану, Цирконію та Гафнію, що відносяться до структурних типів Re_3B , Ti_2Ni та Hf_9Mo_4B ;
- синтезувати нові гідриди ІМС шляхом взаємодії з газоподібним воднем попередньо підібравши оптимальні умови активації та наводнення;
- дослідити кристалічну структуру синтезованих гідридів (дейтеридів) методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії;
- провести аналіз розподілу атомів Гідрогену (Дейтерію) в металевій матриці залежно від складу сполуки і, зокрема, вмісту стабілізуючих *p*-елементів;
- дослідити для вибраних гідридних матеріалів термодесорбційні властивості та схильність до диспропорціонування у водні в залежності від складу та температури;
- узагальнити одержані результати, встановити залежність властивостей сорбції-десорбції водню та структурних особливостей гідридів від складу сполук, і зокрема, від вмісту стабілізуючих *p*-елементів.

Об'єктом дослідження є взаємодія з воднем вибраних ІМС; кристалічна структура синтезованих гідридів (дейтеридів) на основі стабілізованих *p*-елементами сполук Титану, Цирконію та Гафнію, що відносяться до структурних типів Re_3B , Hf_9Mo_4B та Ti_2Ni і можуть бути використані як перспективні гетерні матеріали та матеріали для акумулювання водню.

Предметом дослідження є воденьсорбційні властивості стабілізованих сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію, вплив неметалевих атомів втілення на кристалічну структуру синтезованих гідридів ІМС; особливості сорбції-десорбції водню, вплив стабілізуючих елементів на стабільність вихідних ІМС, їх стійкість до диспропорціонування у водні та термодесорбцію водню з синтезованих гідридів.

Методи дослідження: електродуговий метод синтезу вихідних ІМС; волюметричний метод визначення воденьсорбційної ємності гідридів; метод рентгенівського фазового аналізу; рентгеноструктурний та нейтронографічний аналізи з використанням повнопрофільного аналізу Рітвельда для визначення структури дейтеридів та встановлення будови водневої підґратки; метод термодесорбційної спектроскопії для дослідження процесів десорбції водню та стабільності гідридів; метод ГДДР для обробки гідридотвірних матеріалів та дослідження їх стійкості до диспропорціонування.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено воденьсорбційні характеристики сполук Zr_3MO_x ($M = Fe, Co$ та Ni) залежно від вмісту Оксигену. Встановлено кристалічну структуру ряду дейтеридів $Zr_3FeO_xD_y$ та $Zr_3NiO_xD_y$. На прикладі цих сплавів вперше показано перерозподіл атомів Оксигену в процесі наводнювання з октаедричних пустот в тетраедричні та повернення цих атомів у вихідні положення після термодесорбції водню. Вперше квантово-хімічними розрахунками показано, що втілення Оксигену або Нітрогену призводить зниження енергії утворення (в порівнянні з нестабільною Zr_3Ni) та стабілізації сполук Zr_3NiO та Zr_3NiN . Передбачено можливість утворення субнітридів $Zr_3Ni(Co)N$, вперше синтезовано вихідні сполуки та їх гідриди.

Вперше синтезовано дейтериди *k*-фаз складу $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$ та *κ*- $Hf_9Mo_4SiD_{15.7}$ зі структурою типу Hf_9Mo_4B та встановлено їх кристалічну структуру. Показано

особливості їх водневої підґратки в залежності від природи атомів втілення.

Вперше встановлено існування неперервного твердого розчину для ряду $Ti_4Fe_2O_x - Zr_4Fe_2O_x$ зі структурою типу Ti_2Ni . Досліджено абсорбцію-десорбцію водню сплавами $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$. Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії визначено структуру водневої підґратки вибраних дейтеридів $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$, зокрема показано вплив Оксигену та заміщення Ti на Zr на структуру та розподіл Гідрогену в пустотах. На прикладі $Ti_4Fe_2O_x$ вперше встановлено залежність схильності до диспропорціонування такого типу сполук від вмісту стабілізуючого елемента. Вперше синтезовано гідриди η -фаз $Hf_4Fe_2O_xH_y$. Для дейтеридів Hf_2FeD_4 , $Hf_4Fe_2O_{0.3}D_{7.2}$ та $Hf_4Fe_2O_{0.6}D_{4.2}$ встановлено кристалічну структуру водневої підґратки, показано існування розвпорядкування атомів Феруму та Дейтерію при низькому вмісті Оксигену в складі сполуки.

Загалом синтезовано більше 30-ти нових гідридів ІМС, вивчено їх кристалічну структуру та властивості сорбції-десорбції водню. Для 14 нових дейтеридів встановлено структуру водневої підґратки методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії.

Практичне значення одержаних результатів. Залежно від складу та структури стабілізованих ІМС на основі Титану, Цирконію та Гафнію, які містять p -елементи, експериментально встановлено зміну властивостей сорбції-десорбції водню з газової фази. Ці результати та дослідження структури синтезованих гідридів ІМС внесли суттєвий вклад у розвиток уявлень про залежність властивостей металогідридів від складу (особливо вмісту стабілізуючого p -елемента) та структури вихідних сполук.

Вони можуть бути основою для цілеспрямованого пошуку нових матеріалів-поглиначів водню з покращеними характеристиками. Для сплавів, що диспропорціонують у водні, показано можливість покращення їх стабільності при введенні неметалевих атомів втілення. Дані про кристалічну структуру та воденьсорбційні властивості стабілізованих сполук на основі Ti , Zr та Hf можна рекомендувати як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла та гідридного матеріалознавства. Значна частина даних по рентгенівському фазовому та структурному аналізу для синтезованих вихідних сполук і їх гідридів поповнила базу даних Міжнародного центру дифракційних даних (США).

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку, аналізі та систематизації літературних даних за тематикою дисертаційної роботи, а також плануванні та виконанні значної частини експериментальних досліджень. А саме, за безпосередньої участі дисертанта синтезовано більше 30-ти насичених гідридів/дейтеридів сполук, які відносяться до структурних типів Re_3V , Hf_9Mo_4V та Ti_2Ni , проведено рентгеноструктурний аналіз та частину нейтронографічного експерименту, дослідження процесів ТДС та ГДДР тощо.

Постановка задачі досліджень зроблена керівником роботи проф., д.х.н. І.Ю. Завалієм при безпосередній участі дисертанта. Кристалічна структура синтезованих дейтеридів сполук досліджувалася дисертантом спільно з проф. Р. Черні

(Кристалографічна лабораторії Женевського університету, Швейцарія), д.х.н. О.Б. Рябовим та к.х.н. Р.В. Денисом, д.х.н. І.Ю. Завалієм (ФМІ НАНУ, Львів).

Дослідження структури дейтеридів $Zr_4Fe_2O_xD_y$ та відповідне обговорення проводилося також за участі В.К. Печарського (Університет шт. Айова) та П.Ю. Завалія (Університет шт. Мериленд, США). Особливості структури цих дейтеридів аналізувалися та обговорювалися спільно з науковим керівником роботи.

Вимірювання спектрів термодесорбції водню з гідридів сплавів Zr_3FeO_x проводилися с.н.с. Р.В. Денисом в Інституті енергетичних технологій (Келлер, Норвегія). Використані в роботі теоретичні квантово-хімічні розрахунки для сполук Zr_3Ni , Zr_3NiO та Zr_3NiN виконані н.с. І.В. Ощиповським (ЛНУ, ФМІ НАНУ), аналізувалися спільно з дисертантом та керівником роботи. Експериментальні дослідження субнітридів $Zr_3Ni(Co)N_x$ виконані спільно з н.с. П.Я. Лютим та В.В. Березовцем (ФМІ НАНУ). Опрацювання одержаних результатів та їх інтерпретація проведені дисертантом спільно з науковим керівником проф., д.х.н. І.Ю. Завалієм.

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були представлені на багатьох всеукраїнських та міжнародних конференціях, зокрема: “Водневе матеріалознавство і хімія металогідридів” та “Водневе матеріалознавство і хімія вуглецевих наноматеріалів” (Судак–2003, Севастополь–2005, Судак–2007); міжнародних симпозиумах “Metal-hydrogen systems: fundamentals and applications” (Annecy, France–2002; Krakow, Poland – 2004; Рейк’явік, Ісландія – 2008; Москва, Росія–2010); 8-й Міжнародній конференції по кристалохімії ІМС, Україна, Львів, 25–28-го вересня, 2002 р.; 9-й Міжнародній конференції по кристалохімії ІМС, Україна, Львів, 20–24-го вересня, 2005 р.; 10-й Міжнародній конференції по кристалохімії ІМС, Україна, Львів, 17–20-го вересня, 2007 р.; 20th European Crystallographic Meeting (ECM’2001) 25-31th August, 2001, Krakow, Poland; Int. Symp. on Hydrogen in Matter (ISOHIM’2005), June 13-17, 2005, Uppsala, Sweeden та інших.

Публікації. За тематикою дисертаційної роботи всього опубліковано 11 статей: 10 статей у фахових виданнях, з яких 3 – у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, а також 14 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (143 найменування) та додатків. Основний зміст роботи викладений на 133 сторінках друкованого тексту, містить 45 таблиць та 66 рисунків. Загальний обсяг дисертації становить 173 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету і основні завдання досліджень, а також висвітлено новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** наведено літературні дані по фазових діаграмах в системах $Ti-M$, $Zr-M$ та $Hf-M$, де M – $3d$ елемент (тріада Феруму), а також по кристалічній структурі вибраних бінарних та модифікованих киснем інтерметалічних сполук, які представляють інтерес як поглиначі водню. Зокрема, детально проаналізовано

структурні особливості сполук зі структурою типу Ti_2Ni (η - Fe_3W_3C), Re_3V , Hf_9Mo_4V (κ -фази) та їх воденьсорбційні властивості. Також розглянуто фізико-хімічні особливості процесу ГДДР для даних сполук та обговорено можливість їх застосування як ефективних гетерів та акумуляторів водню. На основі аналізу літературних даних сформульовано основні задачі дослідження.

У **другому розділі** описано методику експерименту. Для виготовлення сплавів використовували метали високої чистоти з вмістом основного компонента не менше 99,9 мас.%. Кисень вводили у вигляді оксиду Титану чи Цирконію, які попередньо спресовували під навантаженням 490 МПа/см^2 . Підготовані з точністю 0,001 г наважки масою 2-3 г сплавляли в електродуговій печі у атмосфері аргону на мідному водоохолоджуваному поді з використанням нерозпилюваного вольфрамового електроду. Склад синтезованого сплаву приймали ідентичним складу шихти, коли після плавки втрати не перевищували 1 % маси шихти. Більшість литих сплавів піддавали гомогенізації шляхом термічного відпалу у вакуумованих кварцових ампулах при температурах 1073 К (100 год.), 1273 К (50 год.) або 1473 К (5 год.). Відпалені сплави загартовували у холодній воді.

Синтез гідридів (дейтеридів) проводили у автоклаві (з вакуумом 1-10 Па), після попередньої активації при 573–773 К шляхом напуску газоподібного водню (дейтерію) під тиском 0,1 МПа при кімнатній температурі. Параметри сорбції розраховували стандартним манометричним методом при постійному об'ємі, зокрема розраховували кількість атомів Гідрогену на формульну одиницю (ат.Н/ф.о.), а також – на атом металу (Н/М). Стабільність гідридів досліджували методом ТДС, проводячи програмований нагрів (5 К/хв) насиченого воднем зразка масою $\sim 0,5$ г у динамічному вакуумі ($10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па) до температури 1070 К. Процес диспропорціонування проводили за витримки зразків у водні при високих температурах: 723 і 1023 К – для зразків Zr_3FeO_x та 823 і 1023 К – для $Ti_4Fe_2O_x$. Після цього протягом кількох годин проводили десорбцію водню, при якій відбувалась рекомбінація диспропорціонованих сплавів.

Вихідні та наводнені ІМС атестували з допомогою рентгенівської порошкової дифрактометрії (ДРОН 3.0; Bruker D8; Phillips PW 1012; Cu- K_α випромінювання). Уточнення періодів ґраток отриманих ІМС та їх гідридів з відомою моделлю структури проводили з використанням пакетів програм CSD та Fullprof. Рентгеноструктурні дослідження дейтеридів $Ti_2Zr_2Fe_2O_x$ проводили з використанням дифрактометра Bruker D8 (Женевський університет, Швейцарія). Структуру дейтеридів вивчали методом нейтронографії з використанням порошкових дифрактограм, знятих у Лабораторії нейтронних досліджень Упсальського університету (Студсвік, Швеція) на дифрактометрах NPD ($\lambda=1,47 \text{ \AA}$) і R2D2 ($\lambda=1,55 \text{ \AA}$). Дослідження кристалічної структури дейтеридів $Hf_4Fe_2O_xD_y$ та $Hf_9Mo_4SiD_{16,8}$ проводили з використанням рентгенографічних синхротронних (SNBL, ESRF, Франція, $\lambda = 0,3748 \text{ \AA}$) та нейтронографічних даних (Інститут Поля Шерера, Швейцарія, дифрактометр HRPT, $\lambda = 1,494 \text{ \AA}$). Для визначення структури дейтеридів спільно уточнювали рентгенограми та нейтронограми методом повнопрофільного аналізу Рітвельда з використанням програм CSD, GSAS та Fullprof.

У **третьому розділі** подано результати синтезу нових гідридів стабілізованих сполук на основі титану, цирконію та гафнію, які належать до трьох структурних типів – Re_3V , Ti_2Ni та Hf_9Mo_4V . Наведено результати дослідження кристалічної структури 20 нових гідридів (дейтеридів) методами рентгеноструктурного аналізу

та нейтронографії. Проведено аналіз пустот в структурах, де можуть втілюватися атоми Гідрогену. Показано вплив кисневого модифікування на структуру, воденьсорбційні та фізико-хімічні властивості сплавів, зокрема вивчено вплив кисню на процеси ГДДР сполук Zr_3FeO_x та $Ti_4Fe_2O_x$. Виклад результатів експерименту проводиться з одночасним їх обговоренням, висновки якого часто використовувались при постановці завдання подальшого дослідження.

Наводнювання кисеньмодифікованих сполук Zr_3MO_x ($M=Fe, Co, Ni$) та кристалічна структура вибраних дейтеридів.

Вперше показано, що сполуки Zr_3MO_x ($M=Fe, Co$) мають області гомогенності по Оксигену $x=0...1.0$; $Zr_3NiO_x - x=0.6...1.0$; $Hf_3NiO_x - x=0.4...1.0$. Рентгенівським фазовим та структурним аналізом показано, що практично всі синтезовані сполуки були однофазними і при гідруванні зберігали тип структури вихідної металеві матриці. В табл. 1–4 наведено ємності синтезованих гідридів та кристалографічні параметри як для вихідних сполук так і насичених гідридів.

Таблиця 1. Кристалографічні параметри вихідних фаз Zr_3FeO_x та їх гідридів

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Н/М	$\Delta V/\text{ат.Н}, \text{Å}^3$
Zr_3Fe^*	3.324(2)	10.974(5)	8.821(3)	321.7(1)		
$Zr_3FeH_{6.7}^*$	3.5803(3)	11.059(1)	9.6486(8)	382.03(9)	1.73	2.25
$Zr_3FeO_{0.2}$	3.3233(8)	11.028(3)	8.820(2)	323.2(2)		
$Zr_3FeO_{0.2}H_{6.52}$	3.5871(6)	11.123(2)	9.694(2)	386.8(2)	1.63	2.44
$Zr_3FeO_{0.4}$	3.31841(5)	11.0722(2)	8.7995(1)	323.311(8)		
$Zr_3FeO_{0.4}H_{6.40}$	3.56914(7)	11.2356(2)	9.7195(2)	389.76(1)	1.60	2.60
$Zr_3FeO_{0.6}$	3.31731(3)	11.0948(1)	8.78458(9)	323.315(5)		
$Zr_3FeO_{0.6}H_{6.25}$	3.5482(1)	11.3064(4)	9.7452(3)	390.95(2)	1.56	2.72
$Zr_3FeO_{0.8}$	3.3326(8)	11.134(1)	8.728(4)	323.8(1)		
$Zr_3FeO_{0.8}H_{5.68}$	3.527(1)	11.452(1)	9.745(3)	393.7(1)	1.42	3.08
$Zr_3FeO_{1.0}$	3.3228(5)	11.137(2)	8.723(2)	322.8(1)		
$Zr_3FeO_{1.0}H_{5.35}$	3.506(1)	11.504(2)	9.796(4)	395.1(2)	1.34	3.38

Таблиця 2. Кристалографічні параметри вихідних фаз Zr_3CoO_x та їх гідридів

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/\text{ат.Н}, \text{Å}^3$	Н/М
$Zr_3CoO_{1.0}$	3.3141(5)	11.031(2)	8.740(1)	319.5(2)		
$Zr_3CoO_{1.0}H_{5.30}$	3.4792(3)	11.461(1)	9.7148(9)	387.4(1)	3.203	1.33
$Zr_3CoO_{0.8}$	3.3109(2)	11.0217(8)	8.7744(6)	320.19(7)		
$Zr_3CoO_{0.8}H_{5.65}$	3.4970(3)	11.4038(9)	9.6835(8)	386.17(9)	2.943	1.41
$Zr_3CoO_{0.6}$	3.3052(2)	11.0093(6)	8.8101(5)	320.58(5)		
$Zr_3CoO_{0.6}H_{6.00}$	3.5109(3)	11.342(1)	9.6503(9)	384.3(1)	2.700	1.50
$Zr_3CoO_{0.4}$	3.2960(2)	10.9872(6)	8.8575(6)	320.78(7)		
$Zr_3CoO_{0.4}H_{6.30}$	3.5479(3)	11.2006(9)	9.6243(7)	382.46(9)	2.448	1.58
$Zr_3CoO_{0.2}$	3.2864(4)	10.947(1)	8.895(1)	321.0(1)		
$Zr_3CoO_{0.2}H_{6.60}$	3.559(1)	11.126(4)	9.572(4)	379.1(4)	2.201	1.65
Zr_3Co	3.277(3)	10.904(4)	8.990(2)	321.3(2)		
$Zr_3CoH_{6.9}^*$	3.5959(1)	10.9734(3)	9.5961(3)	378.65(3)	2.078	1.73

Таблиця 3. Кристалографічні параметри вихідних фаз Zr_3NiO_x та їх гідридів

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Н/М	$\Delta V/\text{ат.Н}, \text{Å}^3$
$Zr_3NiO_{1.0}$	3.3335(3)	10.9689(9)	8.7686(7)	320.63(8)		
$Zr_3NiO_{1.0}H_{5.58}$	3.5386(4)	11.369(2)	9.660(1)	388.6(1)	1.395	3.047
$Zr_3NiO_{0.8}$	3.3237(3)	10.969(1)	8.8002(9)	320.8(1)		
$Zr_3NiO_{0.8}H_{6.0}$	3.5441(6)	11.325(2)	9.654(1)	387.5(2)	1.500	2.777
$Zr_3NiO_{0.6}$	3.3117(3)	10.965(1)	8.8415(8)	321.07(9)		
$Zr_3NiO_{0.6}H_{6.31}$	3.5688(3)	11.227(1)	9.624(1)	385.6(1)	1.578	2.550
$Zr_3NiO_{0.4}$	3.2928(2)	10.9445(6)	8.9103(5)	321.10(5)		
$Zr_3NiO_{0.4}H_{6.65}$	3.5822(2)	11.1215(7)	9.6228(6)	383.36(4)	1.660	2.333

Таблиця 4. Кристалографічні параметри вихідних фаз Hf_3NiO_x та їх гідридів

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/\text{ат.Н}, \text{Å}^3$	Н/М
$Hf_3NiO_{1.0}$	3.28003(4)	10.8698(1)	8.6894(1)	309.804(6)		
$Hf_3NiO_{1.0}H_{5.18}$	3.44556(6)	11.2208(2)	9.5009(2)	367.32(1)	2.776	1.295
$Hf_3NiO_{0.8}$	3.27928(3)	10.856(1)	8.6935(7)	309.761(5)		
$Hf_3NiO_{0.8}H_{5.31}$	3.44761(7)	11.2187(2)	9.5086(2)	367.77(1)	2.731	1.328
$Hf_3NiO_{0.6}$	3.27416(4)	10.8644(1)	8.7095(1)	309.810(6)		
$Hf_3NiO_{0.6}H_{5.60}$	3.4590(1)	11.1726(3)	9.5094(2)	367.50(2)	2.575	1.400
$Hf_3NiO_{0.4}$	3.26014(6)	10.8627(2)	8.7482(2)	309.81(1)		
$Hf_3NiO_{0.4}H_{5.91}$	3.5073(4)	11.068(1)	9.501(1)	368.82(7)	2.496	1.478

Одержані кристалографічні параметри характеризуються високою точністю, а для безкисневих гідридів $Zr_3FeD_{6.7}$ та $Zr_3CoH_{6.9}$ результати нашого дослідження добре узгоджуються з літературними даними.

На рис. 1 наведено фрагмент кристалічної структури сполуки Zr_3NiO (СТ Re_3V) з вказанням типів пустот, які можуть бути заповнені атомами Оксигену та Дейтерію (D1-D4). В роботі визначено кристалічну структуру по рентгенівських та нейтронівських даних для дейтеридів $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$, $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$, $ZrNiO_{0.8}D_{6.05}$ та $ZrNiO_{1.0}D_{5.72}$. На рис.2 наведено відповідні профілі для $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.31}$, а його кристалографічні дані наведено в табл. 5. Позиції D2 знаходяться в центрах пустот і віддаль між ними становить 1.81-1.82 Å, що є меншим за блокуючу відстань (2 Å) для атомів Гідрогену (Дейтерію). Визначення структури дейтеридів показало розщеплення D2 на D2 та D5 позиції, яке є наслідком самоблокування (D-D) та блокування (O-D).

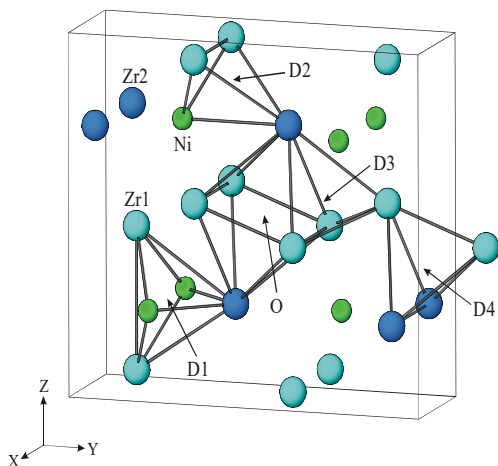


Рис. 1. Кристалічна структура $Zr_3NiO_xD_y$. Позначено пустоти: октаедрична ($Zr_4Zr_2 - O$), біпірамідальна ($Zr_1_2Zr_2Ni_2 - D1$) та тетраедричні ($Zr_1Zr_2Ni - D2$; $Zr_1_3Zr_2 - D3$; $Zr_1_2Zr_2 - D4$).

Кристалографічні дані для дейтеридів $Zr_3NiO_xD_y$ показують також, що гідрування цих сполук супроводжується перерозподілом атомів Оксигену в металічній матриці. Втілення атомів Дейтерію в структуру викликає переміщення

атомів Оксигену з октаедричних ($Zr_{14}Zr_{22}$, $r=8.3$ Å в насиченому дейтериді) до тетраедричних та тригонально біпірамідальних пустот. Обчислені радіуси пустот ($D4 - 0.54$ Å, $D1 - 0.53$ Å, $D3 - 0.51$ Å) підтверджують також експериментально встановлене втілення атомів Дейтерію в ці позиції одночасно з їх частковим заповненням атомами Оксигену (див. табл. 5).

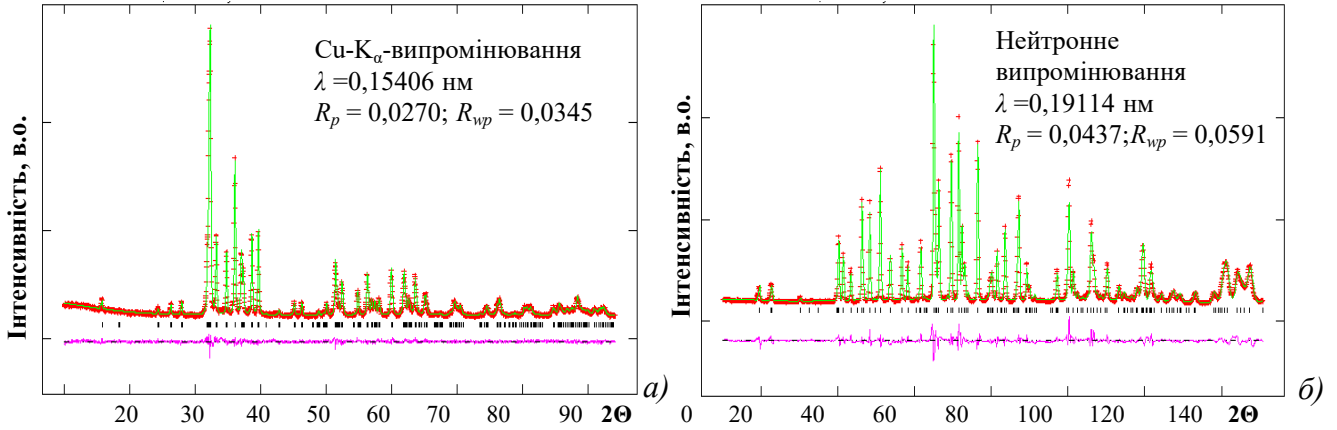


Рис. 2. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) рентгенографічні (а) та нейтронографічні (б) профілі для дейтериду $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.31}$.

Таблиця 5. Кристалографічні дані для дейтериду $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.31}$.
(ПГ *Стст*, $a=3.55153(5)$, $b=11.22917(15)$, $c=9.62118(14)$ Å, $R_{wp}=0.0345$, $\chi^2=1.855$)

Атом	ПСТ	Оточення	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	G
Zr1	4c	–	0	0.9231(1)	1/4	1.57(4)	1.0
Zr2	8f	–	0	0.3595(1)	0.5528(1)	1.04(3)	1.0
Ni	4c	–	0	0.2266(2)	1/4	2.17(6)	1.0
O	4a	O, $Zr_1Zr_2Zr_4$	0	0	0	2.27(5)	0.001(9)
D1	4c	<i>TB</i> ,	0	0.7261(4)	1/4	2.27(5)	0.936(15)
O1	4c	$Zr_1Zr_2Zr_4$	0	0.7261(4)	1/4	2.27(5)	0.064(15)
D2	8f	<i>T</i> , $Zr_1Zr_2Zr_4$	0	0.9043(8)	0.6543(8)	2.27(5)	0.613(16)
D3	8f	<i>T</i> , $Zr_1Zr_2Zr_3$	0	0.1730(3)	0.9466(3)	2.27(5)	0.931(10)
O3	8f		0	0.1730(3)	0.9466(3)	2.27(5)	0.069(10)
D4	8f	<i>T</i> , $Zr_1Zr_2Zr_2$	0	0.4667(3)	0.3739(4)	2.27(5)	0.659(11)
O4	8f		0	0.4667(3)	0.3739(4)	2.27(5)	0.341(11)
D5	8f	<i>T</i> , $Zr_1Zr_2Zr_4$	0	0.945(3)	0.613(3)	2.27(5)	0.169(14)

Особливості процесу ГДДР та ТДС для сполук Zr_3FeO_x

При вакуумній термодесорбції для всіх гідридів Zr_3FeO_x спостерігали, що більша частина водню виділяється нижче 300°C (рис. 3). Найбільш інтенсивним є пік виділення водню з гідридів $Zr_3FeO_{0.6-1.0}$ при температурі 200°C .

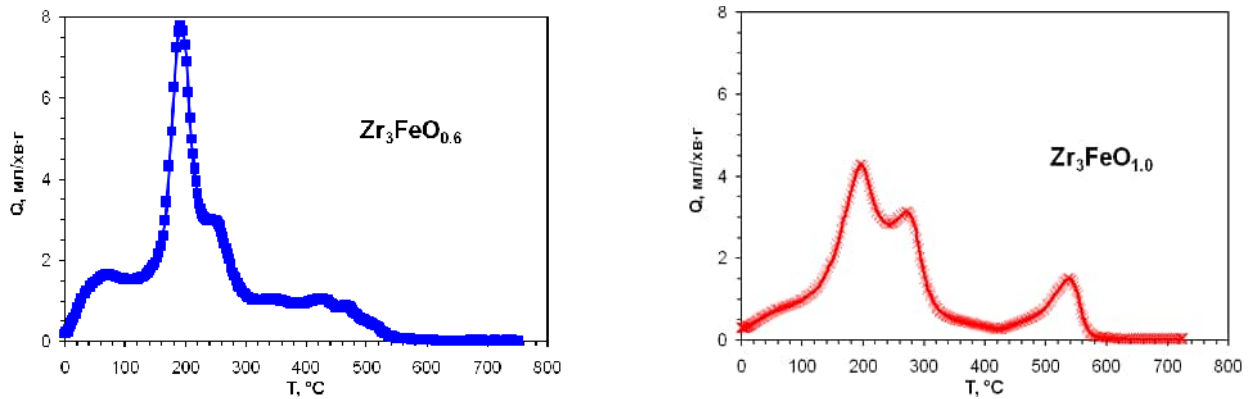


Рис. 3. Криві термодесорбції водню з гідридів $Zr_3FeO_xH_y$ (швидкість нагріву $5^\circ C/hv$, рівень вакууму 1–100 мПа).

P – T залежності нагріву насичених гідридів у водні вказують, що спостережуване при певних температурах поглинання водню у всіх випадках пов'язане з диспропорціонуванням (рис. 4). На кривих ТДС наявність піків виділення водню в області 610 – $670^\circ C$ відповідає гідриду Цирконію або гідридам його субоксидів. Цікавою є зміна температури піку десорбції для зразків з різним вмістом Оксигену, зокрем для диспропорціонованого при різній температурі зразка $Zr_3FeO_{0.6}$. Ця зміна пов'язана з утворенням гідриду або оксигідриду цирконію (ZrH_2 або ZrO_xH_y).

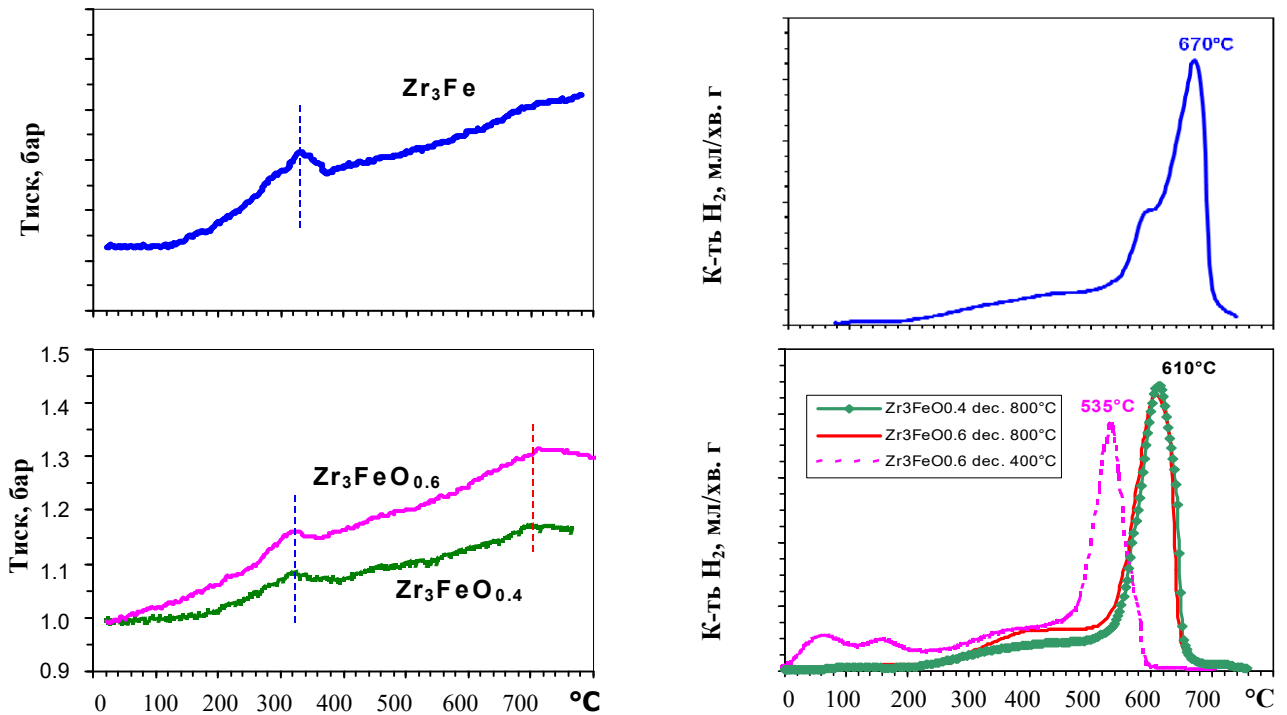


Рис. 4. Криві нагріву у водні насичених гідридів Zr_3FeO_x ($x = 0; 0.6$) (диспропорціонування) – зліва і відповідні криві ТДС диспропорціонованих сплавів (рекомбінація) – справа.

Після диспропорціонування $Zr_3FeO_{0.6}$ при $400^\circ C$ на ТДС крім піку десорбції з гідриду цирконію видно два додаткові піки при низьких температурах, що свідчить про присутність гідриду ІМС. РФА зразків після нагріву у водні до $400^\circ C$ показав повний розклад інтерметалічного гідриду Zr_3Fe за схемою $2Zr_3FeH_x + H_2 \rightarrow 5ZrH_2 + ZrFe_2$, а у випадку кисеньвмісних зразків $2Zr_3FeOH_x + H_2 \rightarrow Zr_4Fe_2O_xH_y + 2ZrO_xH_{2-y}$ (рис. 5).

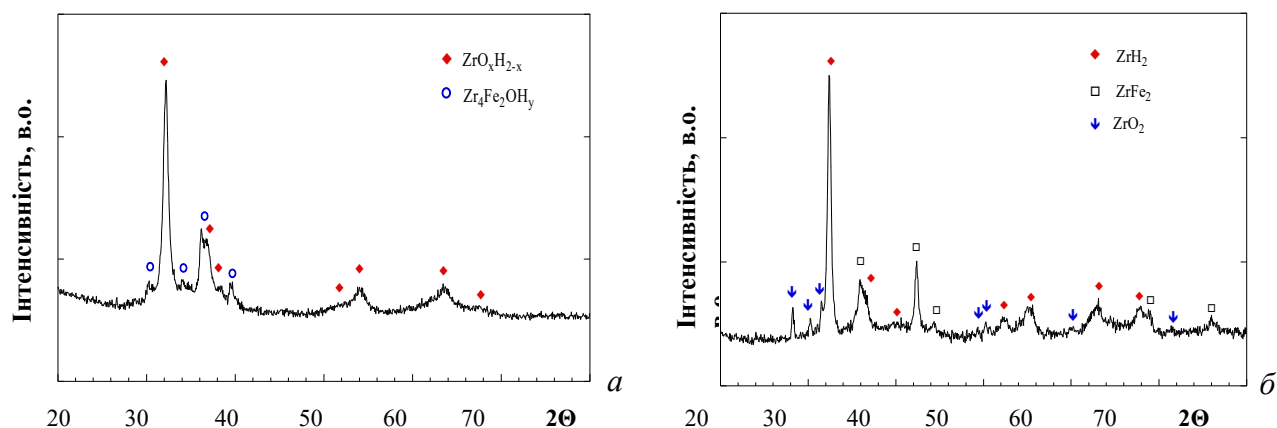


Рис.5. Рентгенівські дифракційні профілі зразка $Zr_3FeO_{0.6}$ диспропорціонованого у водні при $450^\circ C$ (а) та $750^\circ C$ (б).

Синтез та кристалічна структура гідридів κ -фаз на основі цирконію та гафнію

Досліджено воденьсорбційні властивості нових високотемпературних κ -фаз зі структурою типу Hf_9Mo_4V , які утворюються в системах d -металів за присутності p -елементів (В, Р, S, О, тощо), та кристалічну структуру гідридів цих сполук. Структура металічної матриці κ -фаз пов'язана з типом Mn_3Al_{10} , де атоми p -елементів заповнюють триногально-призматичні та октаедричні пустоти (рис. 6). Кількість втілених неметалічних атомів може змінюватися в широкому інтервалі (до стехіометрії $A_9V_4S_4$ для $Zr_9V_4S_4$, $Zr_9Nb_4S_4$ тощо). Одночасне заповнення октаедричних та тригонально-призматичних пустот атомами p -елементів спричинює різні властивості абсорбції-десорбції водню та різні воденьсорбційні ємності.

Встановлено, що елементарна комірка гідриду $Zr_9V_4SH_{\sim 23}$ містить 104 пустоти, включно з 10 октаедрами Zr_6 двох типів, 94 тетраедрами — Zr_3V (48: 3 типи), Zr_2V_2 (30: 2 типи), ZrV_3 (12) та V_4 (4). Аналіз можливого розташування атомів Гідрогену в цих пустотах з урахуванням розміру пустоти (має перевищувати 0.4 \AA) та найменшої можливої віддалі між сусідніми атомами Н ($> 2 \text{ \AA}$) виявив, що ці пустоти можуть вмістити не більше 18 ат. Н/ф.о., що є значно менше, ніж експериментально визначена воденьсорбційна ємність ~ 23 ат. Н/ф.о. Вищої ємності можна досягти, якщо припустити заповнення атомами Н трикутників Zr_3 – грані між октаедрами Zr_6 , а не центрів цих октаедрів. Модель структури κ -фази та нейтронографічний профіль дейтериду $Zr_9V_4SD_{20.8}$ наведені на рис. 6, а кристалографічні параметри атомів зібрані в табл. 6.

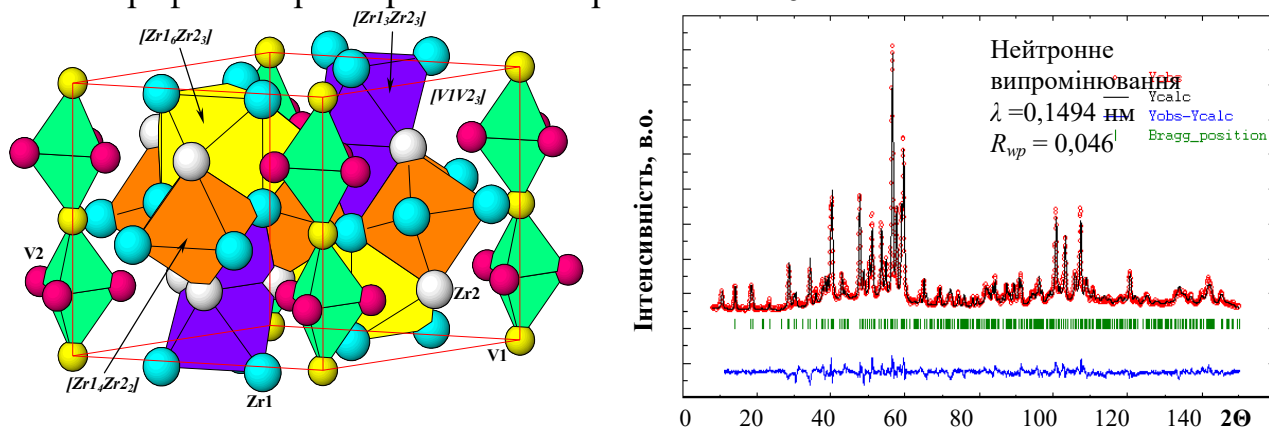
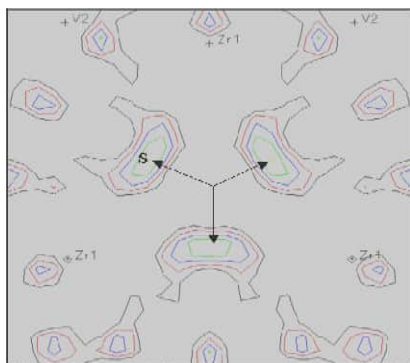


Рис. 6. Нейтронографічний профіль для дейтериду $Zr_9V_4SD_{20.8}$ та модель структури.

Таблиця 6. Кристалографічні дані для дейтериду $Zr_9V_4SD_{20.8}$
(ПГ $P6_3/mmc$, $a=9.2779(5)$, $c=9.0779(5)$ Å, $R_{wp}=0.046$, $\chi^2=6.43$)

Атом	ПСТ	Оточення	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	G
Zr1	6h	–	0.5445(6)	0.0891(6)	1/4	1.18(3)	1.0
Zr2	12k	–	0.2010(4)	0.4019(4)	0.0565(3)	1.18(3)	1.0
V1	2a	–	0	0	0	1.18(3)	1.0
V2	6h	–	0.8784(9)	0.7569(9)	¼	1.18(3)	1.0
S	6h	–	0.264(3)	0.529(3)	¼	1.18(3)	1/3
D1	24l	T: Zr1 ₂ Zr2V1	0.3361(4)	0.0464(3)	0.1268(3)	1.64(3)	0.840(6)
D2	12k	T: Zr1V1 ₂ V2	0.0797(6)	0.1595(6)	0.1339(7)	1.64(3)	0.638(4)
D3	2d	Δ:Zr1 ₃	1/3	2/3	3/4	1.64(3)	0.852(6)
D4	12k	Δ:Zr1Zr2 ₂	0.435(1)	0.870(1)	0.366(1)	1.64(3)	0.334(0)
D5	12k	Δ:Zr1Zr2 ₂	0.5890(8)	0.178(1)	0.4555(7)	1.64(3)	0.668(5)

Виявлено розташування 14 атомів Дейтерію на комірку (7 ат. D/ф.о.) в трикутних гранях Zr_3 , що підтвердило теоретичні припущення. Ця структурна особливість подібна до спостережуваних в споріднених дейтеридів $Hf_2FeD_{4.5}$, $Zr_3V_3O_xD_{9.6}$ та $Zr_3NiO_xD_y$. Теоретично розрахована воденьсорбційна ємність для сполуки Zr_9V_4S становить 25 ат. D/ф.о. Проте часткове заповнення позицій (не більше 85.2%) дало уточнений вміст дейтерію 20.8(2) D/ф.о. Уточнення результатів порошкового нейтронографічного експерименту виявило відсутність атому сірки у вихідній позиції 2c.



За допомогою диференційного синтезу Фур'є (рис. 7) виявлено, що ці атоми зсунуті з 3-кратної осі на 1.1 Å в позицію 6g, заповнену на 1/3. Такий зсув атомів Сульфуру відбувається, ймовірно, через відштовхувальну взаємодію D–S (всі спостережені віддалі дейтерій – сірка є довшими за 2.9 Å), та дозволяє помістити атом Дейтерію в трикутну позицію D4.

Рис. 7. Розщеплення позиції атомів Сульфуру в структурі $Zr_9V_4SD_{21}$, виявлене диференційним синтезом Фур'є.

Нижче наведені результати визначення кристалічної структури дейтериду $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$ методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії (табл. 7). Кількість абсорбованого дейтерію, визначена волюметричним методом, становить 1.12 D/М. За результатами уточнення кристалічної структури багатофазного дейтериду методом Рітвельда встановлено структуру усіх присутніх фаз (рис. 8), які утворилися при дейтеруванні: $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$ (57 мас.%), інші - Hf_2SiD , $HfMo_2D_{1.3}$ та $Hf_{0.7}Mo_{0.3}D_{1.7}$. Сумарна воденьсорбційна ємність, визначена за цими даними, становить 1.02 D/М, що добре узгоджується з експериментальними даними.

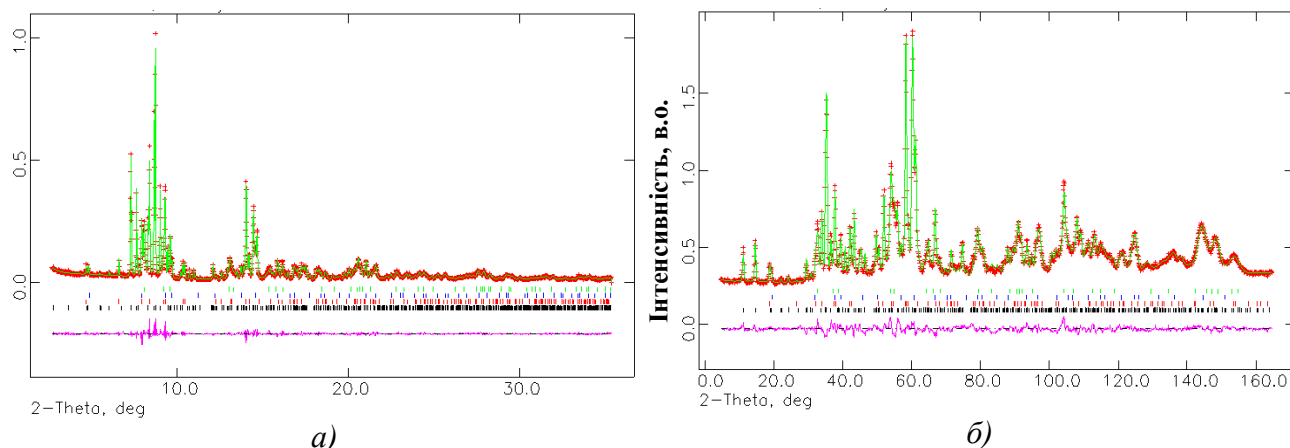


Рис. 8. Експериментальний (+), розрахований (–) і різницевий (внизу) рентгенографічні (а) та нейтронографічні (б) профілі дейтериду $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$. Вертикальні риси вказують на позиції Брегівських піків складових фаз (знизу догори): $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$; Hf_2SiD ; $\text{HfMo}_2\text{D}_{1.5}$ та $\text{Hf}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{D}_{1.7}$.

Таблиця 7. Кристалографічні дані для дейтериду $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ (СТ $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$) (ПГ $R\bar{6}_3/mmc$; $a = 8.9553(1)$, $c = 9.0947(2)$ Å, $V = 631.66(4)$ Å³, $R_{wp}=0.059$, $\chi^2=2.95$)

Атом	ПСТ	Оточення	x	y	z	B , (Å ²)	G
Hf1	6h	–	0.5401(1)	0.0802(2)	1/4	0.73(2)	1.0(–)
Hf2	12k	–	0.20185(8)	0.4037(2)	0.0526(1)	0.73(2)	1.0(–)
Mo1	2a	–	0	0	0	1.10(6)	1.0(–)
Mo2	6h	–	0.8958(2)	0.7916(3)	1/4	1.10(6)	1.0(–)
Si	2c	–	1/3	2/3	1/4	1.7(3)	1.0(–)
D1	24l	T: $\text{Hf1Hf}_2\text{Mo}_2$	0.3383(4)	0.0419(3)	0.1251(3)	1.61(5)	0.816(6)
D3	2d	Δ : Hf1_3	1/3	2/3	3/4	1.61(5)	0.999(17)
D4	12k	T: $\text{Hf1Hf}_2\text{Si}$	0.428(1)	0.572(1)	0.148(2)	1.61(5)	0.219(5)
D5	12k	Δ : Hf1Hf_2	0.5862(2)	0.1724(5)	0.0470(5)	1.61(5)	0.781(5)

Розширення параметрів елементарної комірки для дейтериду $\kappa\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ становить ($\Delta a/a = 4.0\%$; $\Delta c/c = 5.5\%$; $\Delta V/V = 14.1\%$; $\Delta V/\text{at.D} = 2.33$ Å³) аналогічно до ізоструктурних гідридів $\text{Zr}_9\text{Mo}_4\text{NiO}_x\text{H}_y$ та $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{GeH}_{16.0}$. В структурі гідриду $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SH}_{-23}$ спостерігається анізотропне розширення елементарної комірки ($\Delta a/a = 7.4\%$; $\Delta c/c = 5.2\%$). На відміну від структури гідриду $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SH}_{-23}$ воднева підгратка $\kappa\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ містить чотири типи атомів дейтерію. Позиція D2 (пустота HfMo_3 , що відповідає пустоті ZrV_3 в структурі $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{-23}$) залишається не заповненою. Водночас відбувається зсув атомів D4 з трикутної грані в центр тетраедричної пустоти Hf_3Si .

На відміну від структури дейтериду $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{-23}$ (при дейтеруванні атом S зсувається з центру тригональної призми), в структурі дейтериду $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ атоми Si залишаються в тих самих позиціях, що і у вихідній сполуці. Пустота D4 заповнена лише на 22% у зв'язку із самоблокуванням ($d_{D4-D4} = 1.85(3)$ Å) і блокуванням атомами D5 ($d_{D4-D5} = 1.79(2)$ Å). Сумарне заповнення цих двох пустот D4 та D5 становить 100%. Крім того, тетраедрична пустота заповнюється лише на 82% при повністю заповненій трикутній грані D3. Максимально можлива ємність цієї сполуки може становити 19 D/ф.о. Всі віддалі між атомами дейтерію є більшими за допустиме значення в 2 Å.

Синтез та кристалічна структура гідридів $\eta\text{-Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$

За даними рентгенівського фазового аналізу встановлено існування неперервного твердого розчину $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_y\text{-Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_y$. Гідрування сплавів $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_y$, $\text{Ti}_3\text{ZrFe}_2\text{O}_y$, $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_y$ та $\text{TiZr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$ відбувається при кімнатній температурі і всі вони поглинають значні кількості водню (від 0,6 до 1,7 ат. Н/М). В гідридах зберігається кубічна структура типу Ti_2Ni вихідної металічної матриці з розширенням об'єму елементарної комірки на 13-17%, або відповідно 0,23-0,25 nm^3 на один абсорбований атом дейтерію. Зі збільшенням вмісту кисню в сполуках воденьсорбційна ємність зменшується і, навпаки, зростає із заміщенням титану на цирконій. Аналіз структури гідридів, визначеної за рентгеноструктурними даними, дозволяє пояснити зв'язок між складом сполук та їх воденьсорбційними властивостями. Основними факторами, які впливають на структуру водневої підґратки, є розміри та хімічна природа оточення пустот. Вплив розміру пустот яскраво відображений в зміні воденьсорбційної ємності при заміщенні атомів Ті більшими за розміром атомами Zr (рис. 9). Цим пояснюється зростання воденьсорбційної ємності і відповідно періоду ґратки при заміщенні титану на цирконій. Залежність воденьсорбційної ємності від вмісту Zr для ряду $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$ наведена на рис.10 (а), а залежність періоду ґратки від вмісту Zr для вихідних сполук (ІМС) та гідридів (ІМН) ряду $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$ – на рис.10 (б).

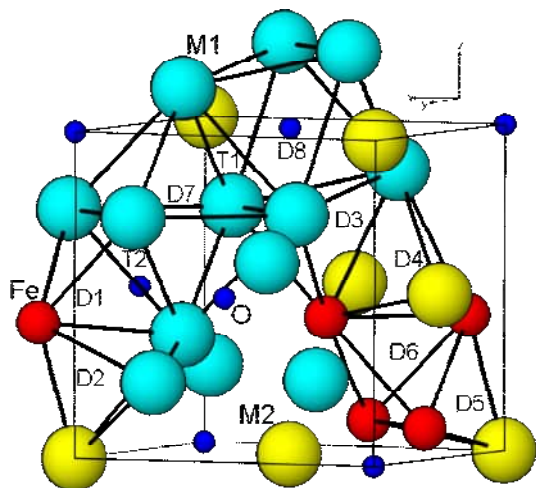


Рис. 9. Типи пустот в структурі $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$:
 M1 = Ti(Zr) в 48f; M2 = Ti(Zr) в 16d позиціях;
 T1 і T2 – трикутні $[\text{M}_3]$ грані між D7/D1 та D7/D8 пустотами;

Найбільш зручні пустоти для втілення водню:
 тетраедричні $[\text{M}_3\text{Fe}]$ – D1, D2 and D3;

октаедрична $[\text{M}_6]$ – D7;

Інші пустоти (менш сприятливі):

тетраедричні $[\text{M}_2\text{Fe}_2]$ – D4; $[\text{MFe}_3]$ – D6; $[\text{Fe}_4]$ – D5

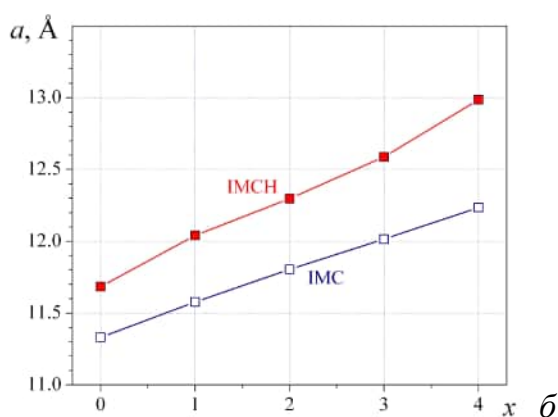
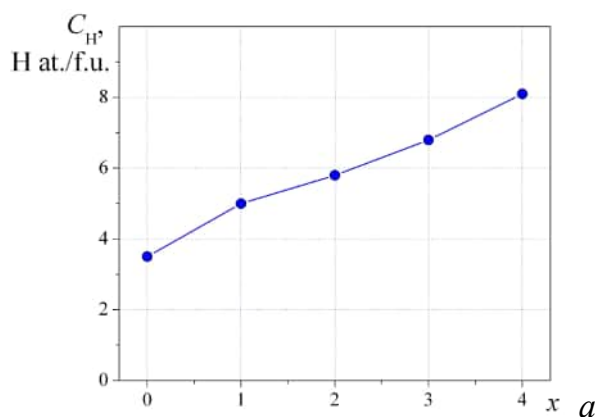


Рис.10. Залежність воденьсорбційної ємності від вмісту Zr (значення x) для ряду $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$ (а) та залежність періоду ґратки від вмісту Zr для вихідних ІМС та їх гідридів ряду $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$ (б).

Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії вперше досліджено структуру дейтеридів $Ti_4Fe_2O_{0.25}D_{4.9}$, $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$, $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.25}D_{7.2}$, $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$, $Ti_3ZrFe_2O_{0.3}D_{6.4}$ та $TiZr_3Fe_2O_{0.3}D_{7.5}$. Діаграма розподілу D-атомів в структурах дейтеридів $Ti_4Fe_2O_{0.25}D_{4.9}$, $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$, $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.25}D_{7.2}$ та $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$ представлена на рис.11.

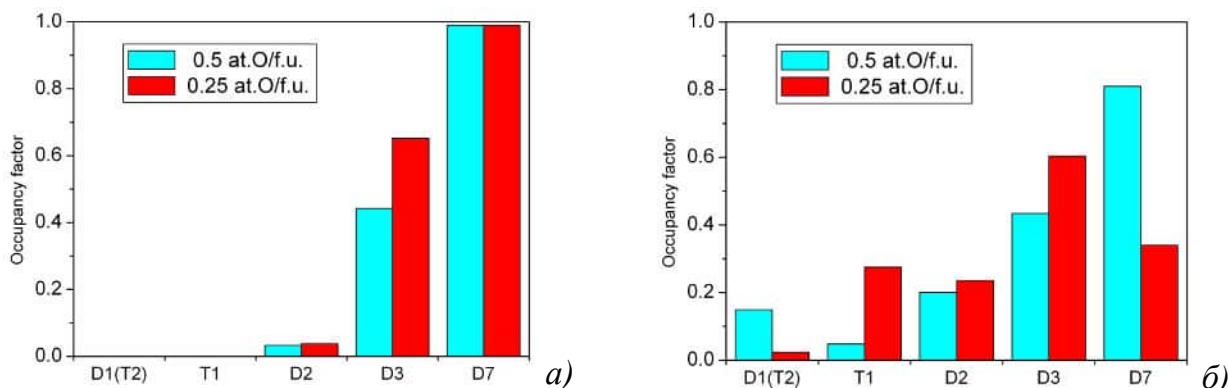


Рис.11. Діаграма розподілу атомів дейтерію в структурах дейтеридів $Ti_4Fe_2O_{0.25}D_{4.9}$ і $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$ (а) та $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.25}D_{7.2}$ і $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$ (б).

При заміщенні атомів Титану більшими за розмірами атомами Цирконію починається заповнення атомами Гідрогену трикутних граней у структурі сполук. Заповнення октаєдрів $(Zr,Ti)_6$ в сполуках на основі титану відбувається виключно до складу $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}$. Особливістю металічної підґратки сполуки $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$ є заповнення позиції M2 на 100% атомами Ti, а позиція M1 заповнена на 2/3 атомами Zr. В структурі $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.25}D_{7.2}$ позиція M2 на 0.8 % заповнена атомами Zr. При однаковому вмісту титану та цирконію вміст кисню суттєво впливає на заповнення трикутних граней, що яскраво відображається на величині воденьсорбційної ємності для цих сполук. Заповнення октаєдрів D7 атомами Гідрогену в сполуках на основі титану відбувається виключно до складу $Ti_2Zr_2Fe_2O_x$.

Для того, щоб перевірити вплив кисню на схильність сполук $\eta-Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$ до диспропорціонування ми провели гідрування сполук $Ti_4Fe_2O_{0.25}$ та $Ti_4Fe_2O_{0.5}$ при високих температурах. Рентгенівські дифрактограми зі свіжодиспропорціонованого матеріалу демонструють окрім основної фази $Ti_4Fe_2O_x$ появу ще трьох додаткових фаз - TiH_2 , TiO та $TiFe$ (рис. 12 б). Зразок же з більшим вмістом кисню за тих самих умов залишився однофазним (рис. 12 а).

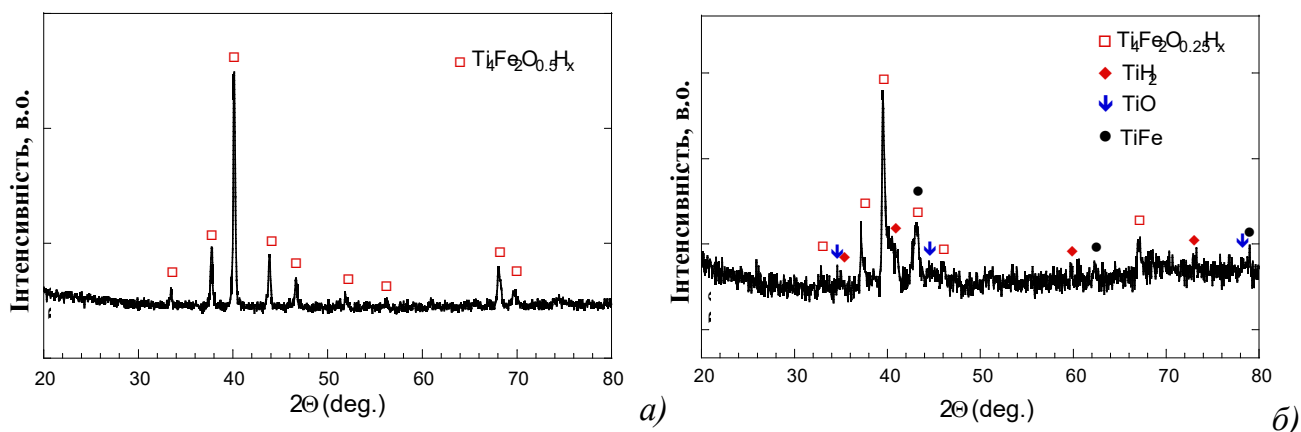


Рис.12. Рентгенівські дифракційні профілі диспропорціонованих у водні зразків $Ti_4Fe_2O_{0.5}$ (а) та $Ti_4Fe_2O_{0.25}$ (б) при температурі $750^\circ C$ ($P_{H_2} = 0.5$ МПа, 2 год.).

Синтез та кристалічна структура дейтеридів $\eta\text{-Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_y$.

Синтезовано ряд гідридів $\eta\text{-Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{H}_y$ та показано вплив кисню на воденьсорбційну ємність та розподіл атомів Гідрогену в металічній матриці. Досліджено кристалічну структуру дейтеридів Hf_2FeD_4 , $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$, $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{3.6}$, для яких зменшується ефект розвпорядкування металічної підґратки при збільшенні вмісту Оксигену.

Модель структури дейтериду Hf_2FeD_4 та його нейтронографічний профіль представлені на рис.13, а його відповідні кристалографічні параметри зібрані в табл. 8. Особливістю цього дейтериду є те, що структура металеві матриці під час наводнювання значно розвпорядковується у порівнянні з вихідною сполукою. Наведене уточнення дало найкращий результат при розвпорядкованих позиціях атомів Fe та Hf2. Хоча такий результат може також засвідчувати належність цього гідриду до класу модульованих структур. Таке ж розвпорядкування спостерігали для структури гідриду $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{8.1}$ при кімнатній температурі і при 50 К.

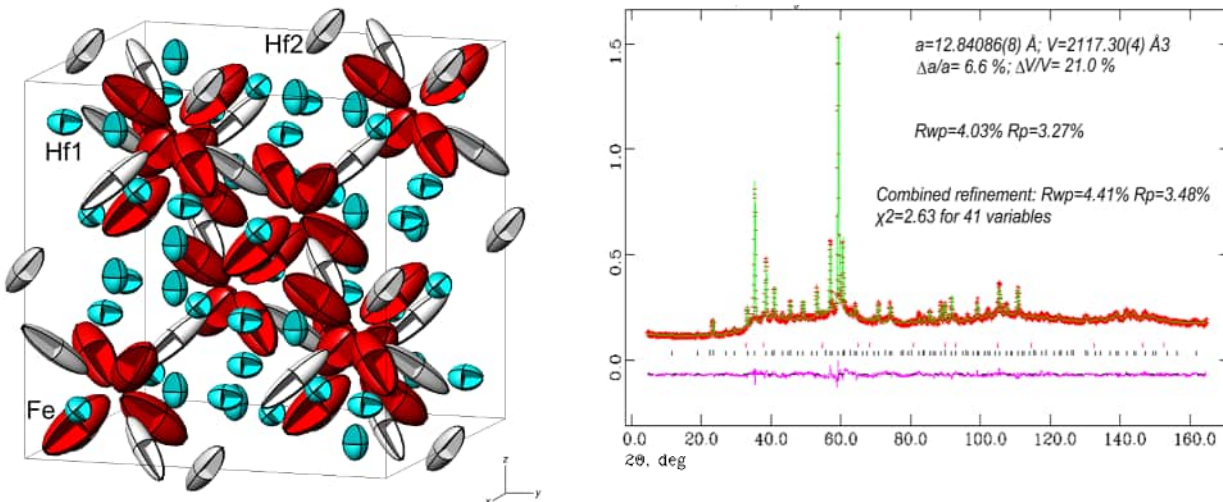


Рис. 13. Модель структури та нейтронографічний профіль для дейтериду Hf_2FeD_4 .

Таблиця 8. Кристалографічні дані для дейтериду Hf_2FeD_4
(ПГ $Fd\text{-}3m$; $a=12.84085(8)$ Å, $V=2117.29(4)$ Å³; $R_{wp}=4.41\%$ $R_p=3.48\%$ $\chi^2=2.63$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B, (\text{Å}^2)$	G
Hf1	48f	0.3201(1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	2.90(3)	1.0(-)
Hf2	32e	0.4834(2)	x	x	3.3(1)	0.5(-)
Fe1	32e	0.3057(2)	x	x	3.49(8)	0.622(3)
Fe2	32e	0.2664(3)	x	x	3.49(8)	0.378(3)
D1	32e	0.2057(7)	x	x	4.2(1)	0.30(1)
D1'	32e	0.1758(8)	x	x	4.2(1)	0.32(1)
T(o)	32e	0.0680(7)	x	x	4.2(1)	0.290(8)
D2	192i	0.2613(4)	0.1851(5)	0.3653(4)	4.2(1)	0.254(4)
D3	96g	0.2827(8)	x	0.155(1)	4.2(1)	0.179(5)
D3'	96g	0.2697(3)	x	0.0939(7)	4.2(1)	0.209(5)
D4'	48f	0.486(1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	4.2(1)	0.163(6)
D8	16c	0	0	0	4.2(1)	0.27(1)

Розщеплення позицій атомів Дейтерію призводить до зміни їх оточення. Зокрема, атоми D1 і D3, які займали тетраедри Hf_3Fe_1 , переходять в тетраедри Hf_3Fe_2 (через надто короткі віддалі $\text{D1-Fe}_2 = 1,35$ Å та $\text{D3-Fe}_2 = 1,43$ Å). Для

дейтеридів сполук $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,3}\text{D}_{7,2}$ та $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,6}\text{D}_{3,6}$ розпорядкування металічної матриці змещується із збільшенням вмісту кисню. Рентгенівські та нейтронівські дифрактограми для дейтериду $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,6}\text{D}_{3,6}$ представлені на рис. 14, а відповідні кристалографічні параметри зібрані в табл. 9.

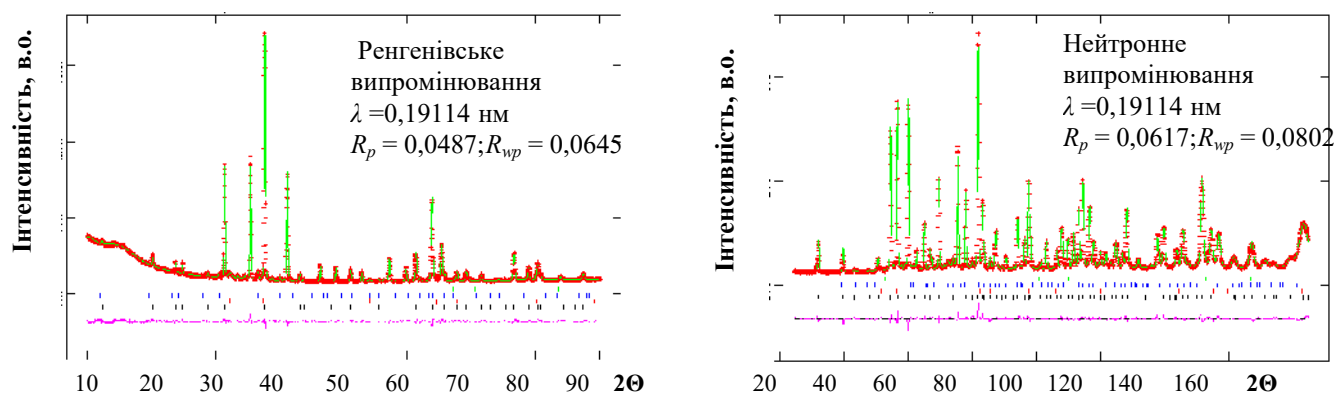


Рис. 14. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) рентгенографічні (а) та нейтронографічні (б) профілі для дейтериду $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,6}\text{D}_{3,6}$

Таблиця 9. Кристалографічні параметри для дейтериду $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,6}\text{D}_{3,6}$
(ПГ $Fd-3m$, $a=12.34086(3)$ Å, $V=1879.472(8)$ Å³, $R_{wp}=3.69\%$, $R_p=2.89\%$, $\chi^2=2.66$)

Атом	ПСТ	Оточення	x	y	z	B, Å ²	G
Hf1	48f		0.31291(4)	1/8	1/8	0.420(9)	1.0(–)
Hf2	16d		1/2	1/2	1/2	0.27(2)	1.0(–)
Fe	32e		0.27892(3)	x	x	0.72(1)	1.0(–)
O	16c	Hf1 ₆ (O)	0	0	0	1.51(4)	0.57(2)
D8	16c	Hf1 ₆ (O)	0	0	0	1.51(4)	0.43(2)
D4'	48f	Hf1Hf ₂ Fe ₂ (ТВ)	0.48320(7)	1/8	1/8	1.25(2)	0.866(3)
D7	8a	Hf1 ₆ (O)	1/8	1/8	1/8	2.34(6)	1.0(–)

Воднева підгратка всіх досліджених гідридів, як і у випадку інших раніше досліджених гідридів η -фаз, є неупорядкованою. Причиною цього є часткове заповнення позицій Оксигену в октаедричній пустоті. Через наявність відштовхувальних взаємодій між атомами Гідрогену (ефект Н–Н блокування) та атомами Оксигену і Гідрогену (О–Н блокування) решта пустот заповнюються також частково. Тому при зменшенні вмісту кисню у сполуках, а відповідно, і ступеню заповнення цих октаедричних пустот, зростає кількість пустот, сприятливих для втілення атомів Гідрогену. Наприклад, воденьсорбційну ємність (в атомах Н на формульну одиницю) сполуки $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$, де лише два типи пустот D7 та D3 мають необхідні для втілення водню розміри (радіус $\geq 0,040$ нм), можна виразити рівнянням: $C_H = (n_{D7} + n_{D3} \times (1-x))/16$; де x – вміст кисню, n_i – кратність пустоти ($n_{D7}=8$, $n_{D3}=96$). Значення ємності розраховані за цим рівнянням повністю збігаються з експериментальними даними. Зменшення воденьсорбційної ємності при збільшенні вмісту кисню пояснюється блокуванням атомами Оксигену пустоти D3, заповнення якої при значенні 1 О at./f.u стає неможливим.

При зменшенні воденьсорбційної ємності, яке спостерігається при збільшенні вмісту кисню, суттєво зростає індуковане воднем питоме розширення об'єму елементарної комірки. Так, для гідриду $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,25}\text{H}_{4,9}$ воно складає $0,177$ нм³, а для гідриду $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,5}\text{H}_{3,5}$ – $0,251$ нм³, причому об'єм елементарної комірки вихідних

сполук є практично однаковий. Схожий ефект спостерігався нами при дослідженні сплавів Zr_3NiO_x , але тут він проявляється чіткіше, що пояснюється типом кристалічної структури, який характеризується більшою кратністю.

У четвертому розділі проведено загальне обговорення результатів, проаналізовано особливості структури синтезованих гідридів ІМС на основі Ti, Zr і Hf та можливості практичного застосування синтезованих гідридних матеріалів.

Показано, що встановлені в дисертаційній роботі структури дейтеридів $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$ та $Hf_4Fe_2O_xD_y$ доповнюють ряд досліджених раніше споріднених дейтеридів η -фаз зі структурою типу Ti_2Ni . Аналіз їх структур дозволив узагальнити та показати залежності від складу сполуки (зокрема, від вмісту Оксигену) воденьсорбційної ємності, розподілу атомів Гідрогену (Дейтерію) в різного типу пустотах, а також прогнозувати сорбційно-десорбційні властивості подібних матеріалів. В цьому розділі також обговорено можливості застосування синтезованих гідридних матеріалів (зокрема, кисеньмодифікованих матеріалів з підвищеною опірністю до диспропорціонування) як гетерів, електродних чи воденьакумулюючих матеріалів. В розділі представлено і обговорено розподіл атомів Гідрогену в структурах гідридів на основі η - $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$ в залежності від співвідношення Ti/Zr та вмісту Оксигену (табл. 10).

Квантово-хімічними розрахунками показано, що втілення атомів Оксигену або Нітрогену призводить до зниження енергії утворення (в порівнянні з нестабільною Zr_3Ni) та стабілізації сполук Zr_3NiO та Zr_3NiN . Базуючись на теоретичних результатах про можливість існування у системах Zr–M субнітридів зі структурою включення до типу Re_3V , вперше синтезовано сполуки $Zr_3NiN_{0,5}$, Zr_3NiN , $Zr_3CoN_{0,5}$ та Zr_3CoN . У всіх зразках ідентифікували фазу, структура якої похідна від структури типу Re_3V . Обговорено особливості наводнювання вказаних сполук в залежності від стабілізуючого елемента – Оксигену чи Нітрогену.

Таблиця 10. Розподіл атомів Дейтерію в структурах η - $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_yD_z$

Тип пустоти	Оточення пустоти	Кількість атомів D на елементарну комірку							
		$Ti_4Fe_2O_{0,5}D_{3,5}$	$Ti_4Fe_2O_{0,25}D_{4,9}$	$Ti_3ZrFe_2O_{0,3}D_{6,4}$	$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0,25}D_{6,8}$	$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0,5}D_{5,8}$	$TiZr_3Fe_2O_{0,3}D_{7,3}$	$Zr_4Fe_2O_{0,5}D_{8,1}$	$Zr_4Fe_2O_{0,25}D_{9,9}$
D1 ($32e_1$)	$(Ti,Zr)_3Fe$	–	–	–	–	4,77	–	21,66	22,11
T1 ($32e_2$)	$(Ti,Zr)_3$	–	–	–	1,12	–	16,96	7, 2	6,46
T2 ($32e_3$)	$(Ti,Zr)_3$	–	–	5,12	8,51	1,54	2,69	11,94	–
D2 ($192i$)	$(Ti,Zr)_3Fe$	6,53	7,30	21,89	41,66	38,59	35,33	58,75	49,92
D3 ($96g_1$)	$(Ti,Zr)_3Fe$	41,9	62,59	68,93	54,34	41,66	61,44	27,36	45,02
D4 ($96g_2$)	$(Ti,Zr)_2Fe_2$	5	–	–	–	–	–	–	6,86
D5 ($8b$)	Fe_4	–	–	–	–	–	–	–	2,08
D6 ($32e_4$)	$(Ti,Zr)Fe_3$	–	–	–	–	–	–	–	–
D7 ($8a$)	$(Ti,Zr)_6$	8	8	5,76	2,83	6,48	–	–	–
D8 ($16c$)	$(Ti,Zr)_6$	–	–	–	–	–	–	–	–
Кількість водню в елем. комірни		56,48	77,89	101,70	108,46	93,04	116,42	126,91	132,45

Обговорено особливості структури дейтеридів κ -фаз на основі Zr та Hf зі структурою типу $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$. Зокрема показано, що збільшена воденьсорбційна ємність дейтериду $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{\sim 23}$ ($\text{H}/\text{M}=1.77$), реалізується за рахунок зсуву атомів S з центру тригональної призми при дейтеруванні. В структурі дейтериду $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ атоми Si залишаються на тих самих позиціях як і у вихідній сполуці, що приводить до утворення дейтериду зі значно меншою ємністю ($\text{H}/\text{M}=1.29$).

ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано більше 30-ти нових гідридів стабілізованих сполук на основі Ti, Zr та Hf, які відносяться до структурних типів Re_3B , $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$ та Ti_2Ni . Вперше методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії повністю встановлено структуру 14 нових дейтеридів.
2. Квантово-хімічними розрахунками показано, що втілення Оксигену або Нітрогену призводить до зниження енергії утворення (в порівнянні з нестабільною Zr_3Ni) та стабілізації сполук Zr_3NiO та Zr_3NiN . Передбачено можливість утворення субнітридів $\text{Zr}_3\text{Ni}(\text{Co})\text{N}$, вперше синтезовано вихідні сполуки та їх гідриди.
3. Встановлено вплив кисню на воденьсорбційні властивості сполук $\text{Zr}(\text{Hf})_3\text{MO}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Показано, що збільшення вмісту Оксигену призводить до зменшення їх воденьсорбційної ємності, а також до пониження термостабільності синтезованих гідридів.
4. Встановлено особливості структури водневої підґратки для дейтеридів $\text{Zr}_3\text{NiO}_{0.4}\text{D}_{6.65}$, $\text{Zr}_3\text{NiO}_{0.6}\text{D}_{6.31}$, $\text{Zr}_3\text{NiO}_{0.8}\text{D}_{6.05}$, $\text{Zr}_3\text{NiO}_{1.0}\text{D}_{5.72}$ та $\text{Zr}_3\text{FeO}_{0.4}\text{D}_{6.5}$ залежно від кількості розчиненого Оксигену. Показано міграцію його атомів з окта- в тетрапустоти в процесі гідрування-дегідрування субоксидів зі структурою Re_3B .
5. Вперше синтезовано ряд гідридів (дейтеридів) κ -фаз на основі Цирконію та Гафнію. Встановлено кристалічну структуру дейтеридів $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{\sim 23}$ та $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$. Показано, що на відміну від структури дейтериду $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{\sim 23}$, де відбувається зсув атома S з центру тригональної призми при дейтеруванні, в структурі дейтериду $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ атоми Si залишаються на тих самих позиціях, що і у вихідній сполуці.
6. Встановлено існування неперервного твердого розчину між сполуками $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ та $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$. Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії досліджено кристалічну структуру дейтеридів стабілізованих η -фаз $(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ($x=0.25; 0.5; 0.75$). Показано вплив Оксигену та заміщення $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr}$ на воденьсорбційну ємність та розподіл Гідрогену в металічній підґратці. Вивчено воденьсорбційні властивості для ряду η -субоксидів $(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$). Для $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ показано, що збільшення вмісту Оксигену призводить до зростання стійкості сполуки до диспропорціонування у водні при підвищених температурах.
7. Синтезовано ряд гідридів η - $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{H}_y$ та показано вплив Оксигену на ємність та розподіл атомів Гідрогену в металічній матриці. Досліджено кристалічну структуру дейтеридів Hf_2FeD_4 , $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$, $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{3.6}$. Встановлено ефект розвпорядкування металічної підґратки при втіленні Гідрогену. Показано, що він зменшується при збільшенні вмісту Оксигену.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Zavaliiy I. Crystal structure of $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$ and $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$ deuterides/ I. Zavaliiy, **I. Koval'chuck**, R. Cerny, A. Riabov // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2003. – Вип.43. – С. 48–52.
Особистий внесок здобувача: синтез дейтеридів та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; нейтронографічний аналіз – з проф. Черні Р.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
2. Zavaliiy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3NiO_x compounds / I.Yu. Zavaliiy, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, I.V. Saldan. // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 360. – P. 173–182.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; нейтронографічний аналіз – з проф. Черні Р.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
3. **Ковальчук І.** Воденьсорбційні властивості сполук Hf_3NiO_x та кристалічна структура їх гідридів / **І. Ковальчук**, Р. Денис, І. Завалій. // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2004. – Вип. 44. – С. 77–82.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
4. Zavaliiy I.Yu. Hydrogen induced changes in crystal structure and magnetic properties of the Zr_3MO_x (M=Fe, Co) phases / Zavaliiy I.Yu., Denys R.V., Černý R., **Koval'chuck I.V.**, Wiesinger G., Hilscher G. // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 386. – P. 26–34.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; магнітні характеристики – з к.х.н. Денисом Р.В.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
5. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of $k-Zr_9V_4SH_{-23}$ / Zavaliiy I.Yu., Černý R., **Koval'chuck I.V.**, Riabov A.B., Denys R.V. // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 404-406. – P.118–121.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; нейтронографічний аналіз – з проф. Черні Р.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
6. **Koval'chuck I.** Synthesis of hydrides of k -phases and their crystal structure / **Koval'chuck I.**, Riabov A., Denys R., Zavaliiy I. // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2005. – Вип. 46. – С. 90–95.
Особистий внесок здобувача: синтез гідридів та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
7. **Ковальчук І.** Особливості процесів термодесорбції та ГДДР в системі $Zr_3FeO_xH_y$ / **І. Ковальчук**, Р. Денис, І. Завалій // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 5. – С.81–84.
Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; спектри термодесорбції – з к.х.н. Денисом Р.В.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
8. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of $k-Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$ deuteride / **I.V. Koval'chuck**, R. Černý, R.V. Denys, I.Yu. Zavaliiy // Chem. Met. Alloys. – 2008. – Vol. 1(2). – P. 180–184.
Особистий внесок здобувача: синтез дейтериду, рентгенівський та нейтронівський експерименти здобувач здійснював самостійно; нейтронографічний аналіз – разом з проф. Черні Р.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.
9. Zavaliiy I.Yu. Hydrogenation of $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$ alloys and crystal structure analysis of their deuterides / Zavaliiy I.Yu., Denys R.V., **Koval'chuck I.V.**, Riabov A.B., Delaplane R.G. // Chem. Met. Alloys. – 2009. – Vol. 2(1-2) – P. 59–67.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; нейтронографічний аналіз – разом з к.х.н. Денисом Р.В.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

10. Zavalii I.Yu. Crystal structure analysis of the $Ti_3ZrFe_2O_{0.3}D_{6.4}$ and $TiZr_3Fe_2O_{0.3}D_{7.5}$ deuterides / I.Yu. Zavalii, R.V. Denys, A.B. Riabov, **I.V. Koval'chuck**, P.Ya. Lyutyu // Chem. Met. Alloys. – 2014. – Vol. 7 – P. 100–105.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз здобувач здійснював самостійно; нейтронографічний аналіз – разом з к.х.н. Денисом Р.В.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

11. Завалій І.Ю. Нові субнітриди Zr_3MN_x (M= Co, Ni): теоретичні розрахунки, кристалічна структура та воденьсорбційні властивості / І.Ю. Завалій, П.Я. Лютий, І.В. Ощеповський, **І.В. Ковальчук**, В.В. Березовець // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – № 3. – С.93-102.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків та їх рентгенофазовий аналіз - разом з к.х.н. Лютим П.Я.; теоретичні розрахунки – к.х.н. Ощеповський І.В.; структурні розрахунки, обговорення результатів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

- Zavalii I.Yu. Crystal structure analysis for prediction of H-sublattice in new k -phase $Zr_9V_4SH_{23.5}$ hydride / I.Yu. Zavalii, A.B. Riabov, R. Černý, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. VIII Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Ukraine, Lviv – 2002. – P. 161 (стендова доповідь).
- Zavalii I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3FeO_x phases with Re_3B -type of structure / I.Yu. Zavalii and **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. VIII Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Ukraine, Lviv. – 2002. – P. 133 (стендова доповідь).
- Zavalii I.Yu. Synthesis and crystal structure of κ - $Zr_9V_4SH_{23.5}$ hydride / I.Yu. Zavalii, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.V. Denys // Coll. Abs. VIII Int. Conf. “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials” (ICHMS-2003). – Sudak, Crimea, Ukraine. – 2003. – P. 36-37 (стендова доповідь).
- Zavalii I.Yu. Crystal structure and properties of $Zr(Hf)_3MO_x$ (M=Fe,Co,Ni) hydrides / I.Yu. Zavalii, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, R.V. Denys, G. Wiesinger, G. Hilsher // Coll. Abs. VIII Int. Conf. “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials” (ICHMS-2003). – Sudak, Crimea, Ukraine. – 2003. – P. 100-103 (усна доповідь).
- Zavalii I.Yu. Synthesis and crystal structure of $Zr(Hf)$ -based k -phase hydrides / I.Yu. Zavalii, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.V. Denys // Coll. Abs. “International Symposium on Metal Hydrogen Systems: Fundamental and Applications”. (MH2004) – Cracow, Poland. – 2004. – P. 145 (стендова доповідь).
- Zavalii I.Yu. Hydrogen desorption and structural characterization of ball-milled Zr-based mixtures / I.Yu. Zavalii, M. Jurczyk, O.M. Vovk, **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. “International Symposium on Metal Hydrogen Systems: Fundamental and Applications”. (MH2004) – Cracow, Poland. – 2004. – P. 63 (стендова доповідь).
- Koval'chuck I.V.** The influence of oxygen on TDS and HDDR process in $Zr_3FeO_xH_y$ hydrides / **I.V. Koval'chuck**, R.V. Denys, I.Yu. Zavalii // Coll. Abs. X Int. Conf. “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials” (ICHMS-2007). – Sudak, Crimea, Ukraine. – 2007. – P. 242-243 (стендова доповідь).
- Koval'chuck I.V.** Synthesis of hydrides of κ -phases and their crystal structure / **I.V. Koval'chuck**, I.Yu. Zavalii, A.B. Riabov // Coll. Abs. Vth Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv. – 2004. – P.104 (усна доповідь).

9. Zavaliy I.Yu. Crystal structure analysis of $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$ deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuk**, R.G. Delaplane, I. Marchuk // Coll. Abs. IX Int. Conf. "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials" (ICHMS-2005). – Sevastopol, Crimea, Ukraine. – 2005. – P. 94-97 (усна доповідь).
10. Zavaliy I.Yu. Crystal structure analysis of Ti/Zr-based η -phase deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, A.B. Riabov, I.V. Saldan, **I.V. Koval'chuk** // Coll. Abs. IX Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Comps. – Lviv, Ukraine. – 2005. – P. 20. (стендова доповідь)
11. Zavaliy I.Yu. Crystal structure of the hydrides of oxygen stabilised $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$ compounds // I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Kovalchuk**, R.G. Delaplane, H. Rundlöf / Coll. Abs 2nd Int. Symp. Hydrogen Matter. (ISOHIM'2005). – Uppsala, Sweden. – 2005. – P06 (стендова доповідь).
12. **Koval'chuk I.V.** Crystal structure of the κ -Hf₉Mo₄SiD_{15.7} deuteride / **I.V. Koval'chuk**, R. Černý, R.V. Denys, I. Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Comps. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 98. (стендова доповідь)
13. **Koval'chuk I.V.** Crystal structure of Hf₄Fe₂O_xD_y deuterides / **I.V. Koval'chuk**, R.V. Denys, R. Cerny, I.Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Comps. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 101 (стендова доповідь).
14. Zavaliy I.Yu. Structural peculiarities of (Zr)Hf₄Fe₂O_xD_y deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuk**, R. Černý, V. Pecharski, P. Zavalij // Coll. Abs. "International Symposium on Metal Hydrogen Systems: Fundamental and Applications". (MH-2010). – Moscow, Russia. – 2010. – P. M2-II-179 (стендова доповідь).

АНОТАЦІЯ

Ковальчук І.В. Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесів сорбції-десорбції водню новими та відомими ІМС на основі цирконію, титану та гафнію. Зокрема, вперше досліджено кристалічну структуру ряду дейтеридів на основі оксигенстабілізованих сполук $Zr_3Fe(Co,Ni)O_x$ зі структурою типу Re_3B ; дейтеридів k -фаз $Zr_9V_4SD_{23}$ та $Hf_9Mo_4SiD_{18}$ зі структурою типу Hf_9Mo_4B ; оксигенмодифікованих η -фаз $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ та $Hf_4Fe_2O_x$ зі структурою типу Ti_2Ni (η - Fe_3W_3C).

Вперше показано залежність воденьсорбційної ємності сполук Zr_3MO_x (M - Fe, Co, Ni) від кількості розчиненого Оксигену, а на прикладі сполук Zr_3FeO_x встановлено зменшення схильності їх до диспропорціонування зі збільшенням його вмісту. За результатами спільного уточнення кристалічної структури по рентгенівських та нейтронівських дифрактограмах показано, що втілення Гідрогену в структуру сполук Zr_3MO_x викликає переміщення атомів Оксигену з октаедричних пустот в тетраедричні та тригонально біпірамідальні позиції, а після десорбції дейтерію – атоми Оксигену повертаються у вихідні позиції. За результатами нейтронографічного дослідження дейтеридів $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$ встановлено, що при заміщенні атомів Титану більшими за розмірами атомами Цирконію починається заповнення атомами Гідрогену трикутних граней у структурі сполук. Воднева підгратка всіх досліджених гідридів η -фаз $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ та $Hf_4Fe_2O_x$ є невпорядкованою. Показано, що існування неперервного твердого розчину η - $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$ з широкою областю гомогенності по кисню дозволяє цілеспрямовано змінювати воденьсорбційні

характеристики від гетерних (η -Zr₄Fe₂O_y) до таких, що властиві матеріалам – акумуляторам водню (η -Ti₄Fe₂O_y).

Загалом, вперше синтезовано більше 30-ти нових гідридів (дейтеридів), для яких встановлено кристалічну структуру та проведено аналіз розподілу атомів Дейтерію в металевій ґратці. Вибірково досліджено їх фізико-хімічні властивості, запропоновано склади нових гетерів та акумуляторів водню на основі встановлених залежностей склад–структура–властивості для досліджених гідридів.

Ключові слова: гідриди ІМС, Титан, Цирконій, Гафній, Гідроген, Оксиген, твердий розчин, кристалічна структура, воденьсорбційна ємність, рентгенографічний аналіз, нейтронографічний аналіз, процес ГДДР.

АННОТАЦІЯ

Ковальчук І.В. Новые гидриды стабилизированных соединений на основе Титана, Циркония и Гафния. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2020.

Диссертационная работа посвящена изучению процессов сорбции-десорбции водорода как новыми, так и известными ИМС и сплавами на основе Титана, Циркония и Гафния. В частности, исследовано кристаллическую структуру ряда дейтеридов на основе кислородстабилизированных соединений Zr₃Fe(Co,Ni)O_x со структурой типа Re₃B; дейтеридов *k*-фаз Zr₉V₄SD₂₃ и Hf₉Mo₄SiD₁₈ со структурой типа Hf₉Mo₄B; дейтеридов кислородмодифицированных η -фаз (Ti,Zr)₄Fe₂O_x и Hf₄Fe₂O_x со структурой типа Ti₂Ni (η -Fe₃W₃C).

Впервые показано зависимости водородсорбционной емкости соединений Zr₃MO_x (M - Fe, Co, Ni) от количества растворенного кислорода, а на примере соединений Zr₃FeO_x продемонстрировано уменьшение способности к их диспропорционированию с увеличением его содержания. По результатам совместного уточнения кристаллической структуры по рентгенограммам и нейтронограммам показано, что внедрение водорода в структуру соединений Zr₃MO_x вызывает перемещение атомов Оксигена из октаэдрических пустот в тетраэдрические и тригонально-бипирамидальные позиции, а после десорбции дейтерия – атомы Оксигена возвращаются в исходные положения. По результатам нейтронографических исследований дейтеридов (Ti,Zr)₄Fe₂O_x определено, что при замещении Титана большими по размерам атомами Циркония начинают заполняться треугольные грани в структуре. Водородная подрешетка всех исследованных гидридов η -фаз является неупорядоченной. Показано, что существование непрерывного твердого раствора η -Ti_{4-x}Zr_xFe₂O_y с широким интервалом гомогенности по кислороду позволяет целенаправленно изменять водородсорбционные характеристики от гетерных (η -Zr₄Fe₂O_x) до типичных материалов – аккумуляторов водорода (η -Ti₄Fe₂O_x).

В работе впервые синтезированы более 30-ти новых гидридов (дейтеридов), для которых определено кристаллическую структуру и проведен анализ распределения атомов Гидрогена в металлической решетке, частично исследованы их физико-хими-

ческие свойства, предложены составы новых гетеров и аккумуляторов водорода на основе зависимостей состав-структура-свойства для исследованных гидридов.

Ключевые слова: гидриды ИМС, титан, цирконий, гафний, водород, твердый раствор, кристаллическая структура, водородсорбционная емкость, рентгенографический анализ, нейтронографический анализ, процесс ГДДР.

SUMMARY

Koval'chuck I.V. New hydrides of stabilized intermetallic compounds based on Titanium, Zirconium and Hafnium. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a PhD degree in chemical sciences, speciality 02.00.01 – “Inorganic chemistry” – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to the study of processed sorption-desorption hydrogen by new and known IMC and alloys based on zirconium, titanium and hafnium. In particular, the crystal structure of deuterides of oxygen-stabilized compounds $Zr_3Fe(Co,Ni)O_x$ with Re_3B type structure; deuterides of k -phase Zr_9V_4S and Hf_9Mo_4Si with Hf_9Mo_4B type structure; deuterides of oxygen-modified η -phases $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ and $Hf_4Fe_2O_x$ with Ti_2Ni type structure (η - Fe_3W_3C) have been investigated.

For the first time the dependence of the hydrogen storage capacity of Zr_3MO_x (M – Fe, Co, Ni) compounds on the amounts of dissolved oxygen. The oxygen content decreases the ability to disproportionation Zr_3FeO_x compounds. The results of joint refinement the crystal structure by XRD and NPD patterns show that the incorporation of hydrogen atoms into the structure Zr_3MO_x (M – Fe, Co, Ni) compounds causes the movement of oxygen atoms from octahedral interstices to tetrahedral and trigonal bipyramidal interstices. After desorption deuterium the oxygen atoms return to their original interstices. According to the results of neutronographic studies of $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$ deuterides, it has been found that when the titanium is replaced by larger zirconium atoms in the structure of the compounds, the hydrogen atoms of the triangular faces begin to fill. The hydrogen lattice of all investigated hydrides η -phases $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ and $Hf_4Fe_2O_x$ is disordered.

In addition to the effect on structure and hydrogen sorption capacity of the compounds, oxygen modification allows to influence their physicochemical properties. In particular, the addition of oxygen facilitates the activation of Ti–Fe alloys and reduce the tendency to disproportionation of Ti/Zr–Fe alloys in the process of hydrogen absorption–desorption. The existence of a continuous solid solution η - $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$ and wide homogeneity range for oxygen allow to purposefully change the hydrogen absorption characteristics from getters (η - $Zr_4Fe_2O_x$) to typical hydrogen storage materials (η - $Ti_4Fe_2O_x$).

In general, was determined the crystal structure of 20 new hydrides (deuterides) and the distribution of hydrogen atoms in the metal lattice was determined. Selectively investigated their physics and physicochemical properties. On the basis of established dependences composition-structure-properties for the investigated hydrides, are proposed the compositions of new geters and hydrogen accumulators.

Keywords: Hydrides of IMC, hydrogen, titanium, zirconium, hafnium, hydrogen, oxygen, solid solution, crystal structure, hydrogen capacity, XRD powder diffraction, Neutron powder diffraction, HDDR process.