

Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України  
Національна академія наук України

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**КОВАЛЬЧУК ІГОР ВАСИЛЬОВИЧ**

УДК 546.8+546.112 : 546.82/83

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

Спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ І.В. Ковальчук

Науковий керівник: **Ігор Юліанович Завалій**, доктор хімічних наук,  
професор

Львів-2020

## 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”. – Національна академія наук України, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка, Львів, 2020. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесів сорбції-десорбції Гідрогену 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  $\eta$ -фаз  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$  та  $Hf_4Fe_2O_x$  зі структурою типу  $Ti_2Ni$ .

В даній роботі вперше показано залежність воденьсорбційної ємності сполук типу  $Zr_3MO_x$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) 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 – ці атоми повертаються у вихідні позиції. Цей перерозподіл атомів Оксигену при наводнюванні сполук  $Zr_3MO_x$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) пояснює незвичний ефект зворотної залежності розширення ґратки та воденьсорбційної ємності цих матеріалів

Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії встановлено структуру дейтеридів  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$  та  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$ , де виявлено заповнення атомами Дейтерію трикутних граней  $Zr_3$  або  $Hf_3$ . На відміну від структури

дейтериду  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$ , де відбувається зсув атома Сульфуру центру тригональної призми при дейтеруванні, в структурі дейтериду  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  атоми Si залишаються на тих самих позиціях, що і у вихідній сполуці.

За результатами нейтронографічного дослідження дейтеридів  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$  встановлено, що при заміщенні титану більшими за розмірами атомами Цирконію починається заповнення атомами Гідрогену трикутних граней у структурі сполук. Воднева підґратка всіх досліджених гідридів  $\eta$ -фаз  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$  та  $Hf_4Fe_2O_x$  є невідповідною, в т.ч. через часткове заповнення атомами Дейтерію позицій Оксигену в октапустотах.

Крім впливу на структуру та воденьсорбційну ємність гідридних матеріалів введення атомів стабілізуючого елемента впливає на інші фізико-хімічні властивості. Зокрема, при додаванні Оксигену полегшується активація сплавів Ti-Fe, а також зменшується схильність до диспропорціонування сплавів Ti/Zr-Fe в процесі абсорбції-десорбції водню. Виявлене в даній роботі існування неперервного твердого розчину  $\eta-Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  з областю гомогенності по Оксигену дозволяє цілеспрямовано змінювати воденьсорбційні характеристики цих матеріалів від гетерних ( $\eta-Zr_4Fe_2O_y$ ) до таких, що властиві типовим акумуляторам водню ( $\eta-Ti_4Fe_2O_y$ ).

Загалом, вперше синтезовано більше 30 нових гідридів (дейтеридів), повністю встановлено кристалічну структуру та проведено аналіз розподілу атомів Дейтерію в металевій ґратці 14-ти нових дейтеридів. 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, Оксиген, Гідроген, кристалічна структура, воденьсорбційна ємність, рентгеноструктурний аналіз, нейтронографічний аналіз, термодесорбція водню, диспропорціонування.

*Список публікацій:*

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Zavaliy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3NiO_x$  compounds / I.Yu. Zavaliy, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, I.V. Saldan. // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 360. – P. 173–182.
2. Zavaliy I.Yu. Hydrogen induced changes in crystal structure and magnetic properties of the  $Zr_3MO_x$  (M=Fe, Co) phases / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, G. Wiesinger, G. Hilscher // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 386. – P. 26–34.
3. Zavaliy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $\kappa$ - $Zr_9V_4SH_{-23}$  / I.Yu. Zavaliy, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.V. Denys // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 404-406. – P.118–121.
4. Zavaliy I. Yu. Crystal structure of  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  and  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  deuterides / I. Zavaliy, **I.V. Koval'chuck**, R. Cerny, A. Riabov // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2003. – Вип.43. – С. 48–52.
5. **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.
6. **Koval'chuck I.** Synthesis of hydrides of  $\kappa$ -phases and their crystal structure / **I. Koval'chuck**, A. Riabov, R. Denys, I. Zavaliy // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2005. – Вип. 46. – С. 90–95.
7. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of  $\kappa$ - $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  deuteride / **I.V. Koval'chuck**, R. Černý, R.V. Denys, I.Yu. Zavaliy // Chem. Met. Alloys. – 2008. – Vol. 1(2). – P. 180–184.
8. Zavaliy I.Yu. Hydrogenation of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  alloys and crystal structure analysis of their deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.G. Delaplane // Chem. Met. Alloys. – 2009. – Vol. 2(1-2) – P.59–67

9. Zavaliiy 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. Zavaliiy, R.V. Denys, A.B. Riabov, **I.V. Koval'chuck**, P.Ya. Lyutyu // Chem. Met. Alloys. – 2014. – Vol. 7 – P. 100–105.
10. **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.
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.

**Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:**

1. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis for prediction of H-sublattice in new  $k$ -phase  $Zr_9V_4SH_{23.5}$  hydride / I.Yu. Zavaliiy, 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)
2. Zavaliiy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3FeO_x$  phases with  $Re_3B$ -type of structure / I.Yu. Zavaliiy and **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. VIII Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Ukraine, Lviv. – 2002. – P. 133. (стендова доповідь)
3. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $\kappa$ - $Zr_9V_4SH_{23.5}$  hydride / I.Yu. Zavaliiy, 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)
4. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure and properties of  $Zr(Hf)_3MO_x$  (M=Fe,Co,Ni) hydrides / I.Yu. Zavaliiy, 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)

5. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of Zr(Hf)-based  $k$ -phase hydrides / I.Yu. Zavaliiy, 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)
6. Zavaliiy I.Yu. Hydrogen desorption and structural characterization of ball-milled Zr-based mixtures / I.Yu. Zavaliiy, 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).
7. **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. Zavaliiy // Coll. Abs. X Int. Conf. "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials" (ICHMS-2007). – Sudak, Crimea, Ukraine. – 2007.– P. 242-243 (стендова доповідь).
8. **Koval'chuck I.V.** Synthesis of hydrides of  $\kappa$ -phases and their crystal structure / **I.V. Koval'chuck**, I.Yu. Zavaliiy, A.B. Riabov // Coll. Abs. Vth Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv. – 2004. – P.104 (усна доповідь).
9. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, 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. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of Ti/Zr-based  $\eta$ -phase deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, A.B. Riabov, I.V. Saldan, **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. IX Int. Conf. Crystal Chem. of Intermet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2005. – P. 20. (стендова доповідь)
11. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure of the hydrides of oxygen stabilised  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  compounds // I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, **I.V. Kovalchuk**, R.G.

Delaplane, H. Rundlöf / Coll. Abs 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Hydrogen Matter. (ISOHIM'2005). – Uppsala, Sweden. – 2005. – P06. (стендова доповідь)

12. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of the  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>15.7</sub> deuteride / **I.V. Koval'chuck**, R. Černý, R.V. Denys, I. Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 98. (стендова доповідь)
13. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of Hf<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>D<sub>y</sub> deuterides / **I.V. Koval'chuck**, R.V. Denys, R. Cerny, I.Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 101. (стендова доповідь)
14. Zavaliy I.Yu. Structural peculiarities of (Zr)Hf<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>D<sub>y</sub> deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, 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)

## SUMMARY

Koval'chuk 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” – National Academy of Science of Ukraine, Karpenko Physico-mechanical Institute, Lviv, 2020. – Ivan Franko National University of Lviv.

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 the deuterides of oxygen-stabilized compounds  $Zr_3Fe(Co,Ni)O_x$  with  $Re_3B$  type structure; the deuterides of  $k$ -phase  $Zr_9V_4SD_{23}$  and  $Hf_9Mo_4SiD_{18}$  with  $Hf_9Mo_4B$  type structure; oxygen-modified  $\eta$ -phases  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$  and  $Hf_4Fe_2O_x$  with  $Ti_2Ni$  type structure have been investigated.

In this work for the first time the dependence of the hydrogen 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. This redistribution of oxygen atoms during the hydrogenation of  $Zr_3MO_x$  (M= Fe, Co, Ni) compounds explains the unusual effect of the inverse dependence of the lattice parameters and the hydrogen sorption capacity of these materials.

The crystal structure of the  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$  та  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  deuterides was determined by X-ray and neutron diffraction, where the filling of triangular faces  $Zr_3$  or  $Hf_3$  with deuterium atoms was revealed. In contrast to the crystal structure of deuteride  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$ , where there is a shift of the sulfur atom from the center

of the trigonal prism during hydrogenation, in the crystal structure of deuteride  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$  Si atoms remain at the same positions as in the parent compounds.

According to the results of neutron diffraction studies of  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{D}_y$  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  $\eta$ -phases  $(\text{Ti, Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  and  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  is disordered due to the partial filling of the oxygen positions in the octahedral interstices with deuterium atoms.

In addition to the effect on the structure and hydrogen sorption capacity of hydride materials, oxygen modification allows to control 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. In this work, the existence of a continuous solid solution  $\eta$ - $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$  for oxygen was established, which allows to purposefully change the hydrogen absorption characteristics for these materials from getters ( $\eta$ - $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ) to typical hydrogen batteries ( $\eta$ - $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ).

In general, for the first time more than 30 new hydrides (deuterides), their crystal structure was determined 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 getters and hydrogen accumulators.

*Keywords:* Hydrides of IMC, Titanium, Zirconium, Hafnium, Oxygen, Hydrogen, crystal structure, hydrogen storage capacity, XRD powder diffraction, Neutron powder diffraction, thermal desorption of hydrogen, disproportionation.

*List of publications:***Publications in which the main scientific results of the thesis are published:**

1. Zavaliy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3NiO_x$  compounds / I.Yu. Zavaliy, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, I.V. Saldan. // *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vol. 360. – P. 173–182.
2. Zavaliy I.Yu. Hydrogen induced changes in crystal structure and magnetic properties of the  $Zr_3MO_x$  (M=Fe, Co) phases / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, G. Wiesinger, G. Hilscher // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 386. – P. 26–34.
3. Zavaliy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $\kappa$ - $Zr_9V_4SH_{-23}$  / I.Yu. Zavaliy, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.V. Denys // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 404-406. – P.118–121.
4. Zavaliy I. Crystal structure of  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  and  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  deuterides / I. Zavaliy, **I.V. Koval'chuck**, R. Cerny, A. Riabov // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem.* – 2003. – Vol. 43. – C. 48–52.
5. **Koval'chuck I.** Hydrogenation properties of  $Hf_3NiO_x$  compounds and crystal structure of their hydrides / **I. Koval'chuck**, R. Denys, I. Zavaliy // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem.* – 2004. – Vol. 44. – C. 77–82. [in Ukrainian]
6. **Koval'chuck I.** Synthesis of hydrides of  $\kappa$ -phases and their crystal structure / **Koval'chuck I.**, Riabov A., Denys R., Zavaliy I. // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem.* – 2005. – Vol. 46. – C. 90–95.
7. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of  $\kappa$ - $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  deuteride / **I.V. Koval'chuck**, R. Černý, R.V. Denys, I.Yu. Zavaliy // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – Vol. 1(2). – P. 180–184.
8. Zavaliy I.Yu. Hydrogenation of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  alloys and crystal structure analysis of their deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.G. Delaplane // *Chem. Met. Alloys.* – 2009. – Vol. 2(1-2) – P.59–67
9. Zavaliy 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. Zavaliy, R.V. Denys, A.B. Riabov, **I.V. Koval'chuck**, P.Ya. Lyutyy // *Chem. Met. Alloys.* – 2014. – Vol. 7 – P. 100–105.

10. **Koval'chuck I.** The influence of oxygen on TDS and HDDR process in  $Zr_3FeO_xH_y$  hydrides / **I. Koval'chuck**, R. Denys, I. Zavaliiy // Phys.– Chem. Mechanics of materials. – 2007. – № 5. – P.81–84. [in Ukrainian]
11. Zavaliiy I.Yu. New  $Zr_3MN_x$  subnitrides (M= Co, Ni): theoretical calculations, crystal structure and hydrogen adsorption properties / I.Yu.Zavaliiy, P.Ya. Lutyj, I.V. Oschapovskij, **I.V. Koval'chuck**, V.V. Beresovets // Phys.– Chem. Mechanics of materials. – 2020. – № 3. – P. 93-102

### Scientific works which testify the approbation of the results of the thesis:

1. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis for prediction of H-sublattice in new *k*-phase  $Zr_9V_4SH_{23.5}$  hydride / I.Yu. Zavaliiy, A.B. Riabov, R. Cerny, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. VIII Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Ukraine, Lviv – 2002. – P. 161 (poster presentation)
2. Zavaliiy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3FeO_x$  phases with  $Re_3B$ -type of structure / I.Yu. Zavaliiy and **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. VIII Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Ukraine, Lviv. – 2002. – P. 133. (poster presentation)
3. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $\kappa$ - $Zr_9V_4SH_{23.5}$  hydride / I.Yu. Zavaliiy, 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. (poster presentation)
4. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure and properties of  $Zr(Hf)_3MO_x$  (M=Fe,Co,Ni) hydrides / I.Yu. Zavaliiy, 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. (oral presentation)
5. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of Zr(Hf)-based *k*-phase hydrides / I.Yu. Zavaliiy, 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. (poster presentation)
6. Zavaliiy I.Yu. Hydrogen desorption and structural characterization of ball-milled Zr-based mixtures / I.Yu. Zavaliiy, 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. (poster presentation)
  7. **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. Zavaliiy // Coll. Abs. X Int. Conf. “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials” (ICHMS-2007). – Sudak, Crimea, Ukraine. – 2007.– P. 242-243. (poster presentation)
  8. **Koval'chuck I.V.** Synthesis of hydrides of  $\kappa$ -phases and their crystal structure / **I.V. Koval'chuck**, I.Yu. Zavaliiy, A.B. Riabov // Coll. Abs. Vth Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv. – 2004. – P.104. (oral presentation)
  9. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, 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. (oral presentation)
  10. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of Ti/Zr-based  $\eta$ -phase deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, A.B. Riabov, I.V. Saldan, **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. IX Int. Conf. Crystal Chem. of Intermet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2005. – P. 20. (poster presentation)
  11. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure of the hydrides of oxygen stabilised  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  compounds // I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, **I.V. Kovalchuk**, R.G. Delaplane, H. Rundlöf / Coll. Abs 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Hydrogen Matter. (ISOHIM'2005). – Uppsala, Sweden. – 2005. – P06. (poster presentation)

12. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of the  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>15.7</sub> deuteride / **I.V. Koval'chuck**, R. Černý, R.V. Denys, I. Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 98. (poster presentation)
13. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of Hf<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>D<sub>y</sub> deuterides / **I.V. Koval'chuck**, R.V. Denys, R. Cerny, I.Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 101. (poster presentation)
14. Zavaliy I.Yu. Structural peculiarities of (Zr)Hf<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>D<sub>y</sub> 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. (poster presentation)

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....</b>	<b>14</b>
1.1. Фазові діаграми стану систем (Ti, Zr, Hf) - M (M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) і кристалічна структура вибраних ІМС.....	14
1.1.1. Фазові діаграми стану систем Ti-M та кристалічна структура вибраних ІМС.....	14
1.1.2. Фазові діаграми стану систем Zr-M та кристалічна структура вибраних ІМС.....	17
1.1.3. Фазові діаграми стану систем Hf-M та кристалічна структура вибраних ІМС.....	20
1.2. Загальні закономірності утворення гідридів ІМС на основі Ti, Zr, Hf та особливості їх кристалічної структури .....	23
1.3. ІМС у системах Zr(Hf)-M та Zr(Hf)-M-O (M=Fe,Co,Ni) зі структурою типу Re <sub>3</sub> V.....	26
1.4. ІМС у системах Zr-M-X та Hf-M-X (M=V,Mo,Ni, X-p-елементи B, Si, Ge тощо) зі структурою типу Hf <sub>9</sub> Mo <sub>4</sub> V .....	28
1.5. ІМС у системах Ti-M-O та Zr-M-O (M=Fe, Co, Ni) зі структурою типу Ti <sub>2</sub> Ni.....	30
1.6. Особливості наводнювання ІМС Zr <sub>3</sub> Fe та Zr <sub>3</sub> Co та кристалічна структура їх гідридів .....	34
1.7. Особливості наводнювання ІМС зі структурою типу Ti <sub>2</sub> Ni в системах на основі Ti,Zr та Hf та кристалічна структура їх гідридів .....	35
1.8. Фізико-хімічні особливості проходження процесу гідрування-диспропорціонування-десорбції-рекомбінації (ГДДР).....	38
1.9. Застосування гідридотвірних ІМС на основі Титану та Цирконію у воденьакумулюючих, гетерних та електродних матеріалах.....	43
1.10. Висновки з літературного огляду .....	45

	3
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....</b>	<b>46</b>
2.1. Приготування досліджуваних зразків .....	46
2.1.1. Синтез вихідних сплавів та інтерметалічних сполук.....	46
2.1.2. Синтез гідридів (дейтеридів) ІМС .....	46
2.2. Дослідження процесів абсорбції-десорбції водню .....	48
2.3. Проведення процесу ГДДР.....	50
2.4. Фазово-структурні дослідження .....	51
2.4.1. Рентгенівський фазовий та структурний аналіз .....	51
2.4.2. Нейтронографічні дослідження.....	52
<b>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ... 55</b>	
3.1. Синтез та кристалічна структура гідридів $A_3B$ фаз на основі цирконію та гафнію зі структурою типу $Re_3B$ .....	55
3.1.1. Синтез та структурні дослідження гідридних матеріалів на основі кисень-стабілізованих фаз $Zr_3NiO_x$ .....	55
3.1.2. Нейтронографічні та рентгенівські дослідження структури дейтеридів $Zr_3NiO_xD_y$ .....	59
3.1.3. Воденьсорбційні властивості сполук $Hf_3NiO_x$ та кристалічна структура їх гідридів .....	68
3.1.4. Синтез та структурні дослідження гідридних матеріалів на основі кисневмісних фаз $Zr_3FeO_x$ .....	72
3.1.5. Вплив кисню на стабільність та властивості гідридів $Zr_3FeO_xH_y$ .....	76
3.1.6. Синтез та структурні дослідження гідридних матеріалів на основі кисневмісних фаз $Zr_3CoO_x$ .....	82
3.2. Синтез та кристалічна структура гідридів $A_2B$ фаз на основі титану, цирконію та гафнію зі структурою типу $Ti_2Ni$ .....	87
3.2.1. Дослідження інтерметалічних фаз $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ та аналіз кристалічної структури дейтеридів $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$ .....	87
3.2.2. Дослідження інтерметалічних фаз $Hf_4Fe_2O_x$ та аналіз кристалічної структури дейтеридів $HfFe_2O_xD_y$ .....	100

3.3.	Синтез та кристалічна структура гідридів $\kappa$ -фаз на основі Цирконію зі структурою типу $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{V}$ .....	110
3.3.1.	Воденьсорбційні властивості та структурні характеристики дейтериду $\kappa\text{-Zr}_9\text{V}_4\text{SH(D)}_{\sim 23}$ .....	110
3.3.2.	Структурні дослідження гідридів $\kappa$ -фаз складу $\text{Zr}_9\text{Mo}_4\text{NiO}_x$ ....	116
3.3.3.	Дослідження кристалічної структури дейтериду $\kappa\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ .....	121
<b>РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ P- ЕЛЕМЕНТІВ (O, S, N та Si) НА СТАБІЛІЗАЦІЮ ІМС НА ОСНОВІ Ti, Zr ТА Hf, ЇХ ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРУ ГІДРИДІВ .....</b>		<b>127</b>
<b>ВИСНОВКИ .....</b>		<b>137</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>		<b>139</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>		<b>154</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ІМС	- інтерметалічна сполука;
$\eta$ -фаза	- інтерметалічна сполука зі структурою $Ti_2Ni$ ;
$\kappa$ -фаза	- інтерметалічна сполука зі структурою $Hf_9Mo_4B$ ;
ГДДР	- гідрування-диспропорціонування-десорбція-рекомбінація;
Ni-МГ	- нікель-металогідридна батарея або хімічне джерело струму;
РФА	- рентгенівський фазово-структурний аналіз;
РЗМ	- рідкісноземельні метали;
ТДС	- термодесорбційна спектроскопія;
ТДА	- термодесорбційна аналіз;
CSD	- Crystal Structure Determination – програма для розрахунку параметрів елементарної комірки;
FullProf	- програма для розрахунку кристалічної структури
GSAS	- General Structure Analysis System - програма для розрахунку кристалічної структури;
СТ	- структурний тип;
ПГ/пр. гр.	- просторова група;
$a, b, c$	- періоди елементарної комірки;
ПСТ	- правильна система точок;
$x, y, z$	- кристалографічні координати атомів;
ат.Х/ ф.о.	- кількість атомів Х на формульну одиницю;
Н/М	- кількість атомів Гідрогену на атом металу;
ат.(мас.) %	- атомні або масові відсотки;
$T_{акт}$	- температура активації сплаву;
$P_{H_2}$	- тиск водню;
$r_i$	- радіус порожнечи;
O	- октаедрична порожнеча;
T	- тетраедрична порожнеча;
TB	- тригонально-біпірамідальна порожнеча;
$V_{iso}$	- теплові параметри атомів;
$\Delta V$	- збільшення об'єму елементарної комірки при гідруванні;
$\Delta V/V$	- приріст об'єму елементарної комірки при гідруванні;
$\Delta V/am.$	- питоме збільшення об'єму елементарної комірки при гідруванні;
$\lambda$	- довжина хвилі рентгенівського (нейтронного) випромінювання;
$R_p, R_{wp}$	- профільний та зважений профільний фактори розбіжності;
$\chi^2$	- критерій узгодження.

## ВСТУП

**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 воденьсорбційною 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 воденьсорбційної ємності, а сплави на їх основі можуть використовуватися як негативні електроди в Ni-MГ 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 воденьсорбуючих фаз з різною кристалічною структурою. Цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень є споріднені сполуки на основі Гафнію. Зокрема для сполуки  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  (СТ  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) було виявлено індуковане втіленням атомів Гідрогену магнітне впорядкування.

Поряд з фазами Лавеса, інтерметалічні сполуки з кубічною структурою типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  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. Воденьсорбційні властивості багатьох стабілізованих сполук зі структурою типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  вже досліджено в роботах науковців ФМІ НАН України. Показано, що вплив Оксигену на воденьсорбційні властивості стабілізованих сполук є складним. Зокрема, зростання вмісту стабілізуючого елемента призводить до зменшення воденьсорбційної 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  $\text{A}_3\text{B}$  (СТ  $\text{Re}_3\text{V}$ ) та  $\text{A}_9\text{B}_4\text{X}$  (СТ  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$ ), 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  $\text{A}_9\text{B}_4\text{X}_4$  для  $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{S}_4$ ,  $\text{Zr}_9\text{Nb}_4\text{S}_4$ , 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  $\text{Re}_3\text{B}$ ,  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  та  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . 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 РЗМ, 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 РЗМ, 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 РЗМ, 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  $Re_3V$ ),  $\kappa$ -фаз зі структурою типу  $Hf_9Mo_4V$  та  $\eta$ -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  $Hf_9Mo_4V$ ;
- 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  $Re_3B$ ,  $Hf_9Mo_4V$  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 воденьсрбційної 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 воденьсрб-ційні 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  $k$ - $Hf_9Mo_4SiD_{15.7}$  зі структурою типу  $Hf_9Mo_4V$  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  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{D}_y$ , зокрема показано вплив Оксигену та заміщення Ti на Zr на структуру та розподіл Гідрогену в пустотах. На прикладі  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  вперше встановлено залежність схильності до диспропорціонування такого типу сполук від вмісту стабілізуючого елемента. Вперше синтезовано гідриди  $\eta$ -фаз  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{H}_y$ . Для дейтеридів  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$ ,  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$  та  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{4.2}$  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  $\text{Re}_3\text{B}$ ,  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  та  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , 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 (Кристаліграфічна лабораторія 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  $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{D}_y$  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  $\text{Zr}_3\text{FeO}_x$  проводилися с.н.с. Р.В. Денисом в Інституті енергетичних технологій (Келлер, Норвегія). Використані в роботі теоретичні квантово-хімічні розрахунки для сполук  $\text{Zr}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Zr}_3\text{NiO}$  та  $\text{Zr}_3\text{NiN}$  виконані н.с. І.В. Ощиповським (ЛНУ, ФМІ НАНУ), аналізувалися спільно з дисертантом та керівником роботи. Експериментальні дослідження субнітридів  $\text{Zr}_3\text{Ni}(\text{Co})\text{N}_x$  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.; 20<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (ECM’2001) 25-31<sup>th</sup> 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.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

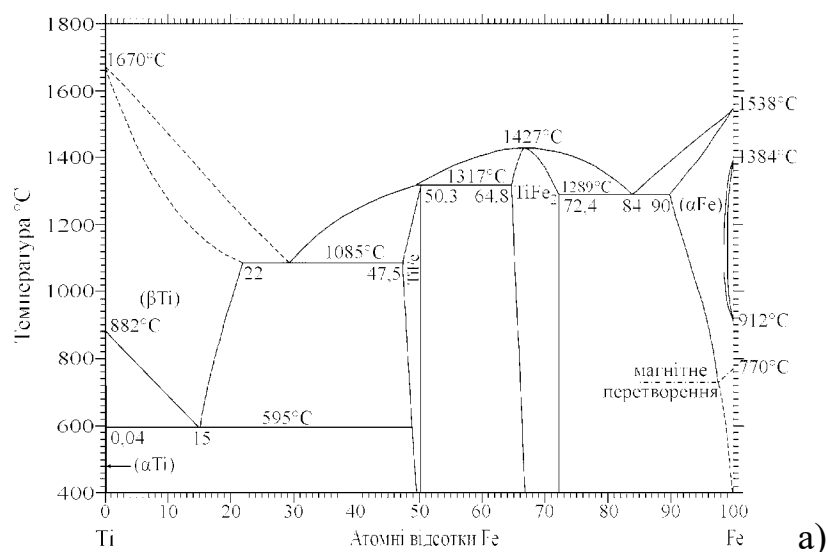
В цьому огляді наведено літературні дані по фазових діаграмах в системах Ti–M, Zr–M та Hf–M, де M – 3d елемент (тріада заліза), а також по кристалічній структурі вибраних бінарних та модифікованих Оксигеном інтерметалічних сполук, які представляють інтерес як поглиначі водню.

Зокрема, детально проаналізовано структурні особливості сполук зі структурою типу Ti<sub>2</sub>Ni ( $\eta$ -Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C), Re<sub>3</sub>V, Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>V ( $\kappa$ -фази) та їх воденьсорбційні властивості. В останньому розділі 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.

### 1.1. Фазові діаграми стану систем (Ti, Zr,Hf)- M (M = Fe, Co ,Ni) і кристалічна структура вибраних ІМС

#### 1.1.1. Фазові діаграми стану систем Ti–M та кристалічна структура вибраних ІМС

На рис. 1.1 наведено діаграми стану бінарних систем Ti–M (M=Fe, Co, Ni) [16-18]. Кристалографічні параметри інтерметалічних сполук, що утворюються в цих системах, приведені в табл. 1.1.



a)

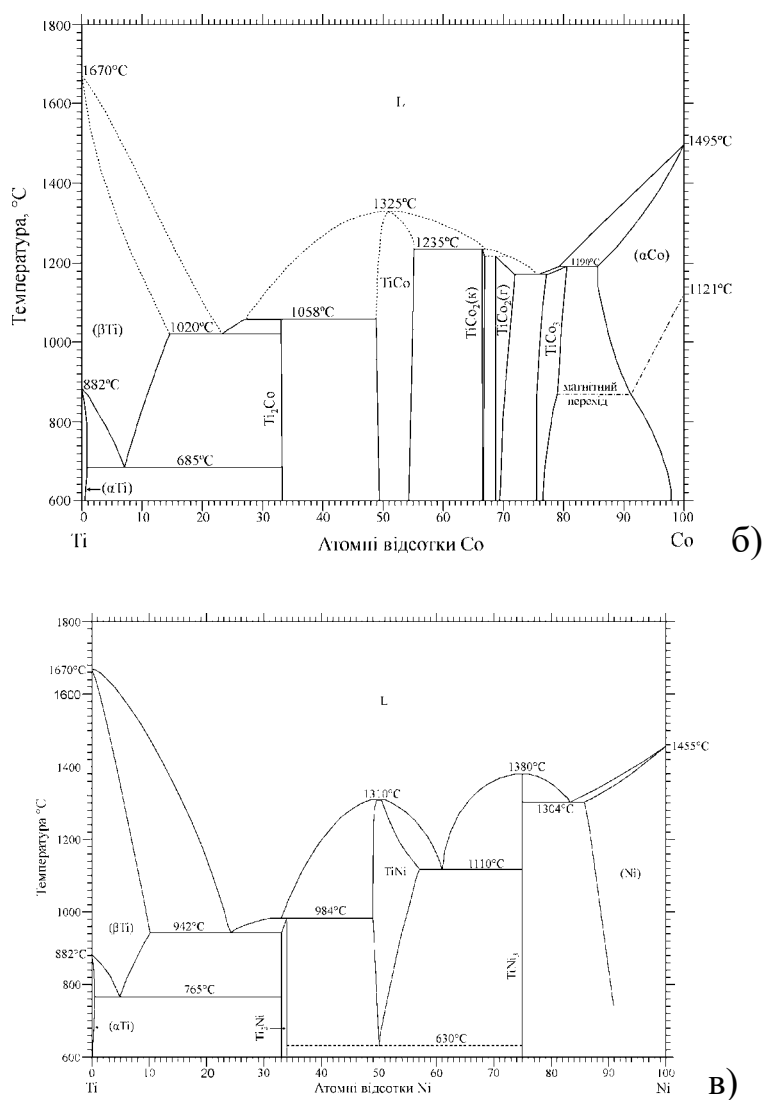


Рис. 1.1. Фазові діаграми систем Ti-Fe (а), Ti-Co (б), Ti-Ni (в) [16-18].

Таблиця 1.1. Кристалографічні характеристики ІМС в бінарних системах Ti-M

Сполука	СТ	ПГ	$a$ , нм	$c$ , нм	Література
TiFe	CsCl	$Pm-3m$	0,2972	-	[20]
TiFe <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	$P63/mmc$	0,4779	0,7761	[19]
Ti <sub>2</sub> Co	MgCu <sub>2</sub>	$Fd-3m$	0,6716	-	[20]
TiCo	CsCl	$Pm-3m$	0,3002	-	[20]
TiCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	$Fd-3m$	0,6691	-	[21]
TiCo <sub>2</sub>	MgNi <sub>2</sub>	$P63/mmc$	0,4732	1,5409	[22]
TiCo <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub>	$Pm-3m$	0,3613	-	[23]
Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni	$Fd-3m$	1,1319	-	[24-26]
TiNi	CsCl	$Pm-3m$	0,3013	-	[27-28]
TiNi <sub>3</sub>	TiNi <sub>3</sub>	$P63/mmc$	0,5109	0,8299	[24-25]

Фазова діаграма Ti–Ni нараховує три ІМС:  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  і  $TiNi_3$  (рис. 1.1) [24-25]. У системах Ti-Fe та Ti-Co існує фаза Лавеса складу  $AB_2$  [15].

З наведених діаграм слід відзначити сполуки, які відомі як поглиначі водню, а саме з вмістом титану  $\geq 50$  ат.%. До таких сполук відносяться сполуки, які кристалізуються в структурних типах  $Ti_2Ni$  та CsCl. Кристалічну структуру сполук  $Ti_2Ni$  зображено на рис. 1.2. Елементарна комірка  $Ti_2Ni$  складається з 96 атомів, які займають три правильні системи точок (див. табл. 1.2). Укладку просторових каркасів двох типів октаедрів утворюють атоми Ti1, а двох типів тетраедрів – атоми Ni та Ti2. Елементарна комірка CsCl містить два атоми в позиціях [28]. У роботах [27,28] для сполуки  $TiNi$  зі структурою CsCl отримано дифрактограми з високою роздільною здатністю, результати уточнення яких представлені у табл. 1.2.

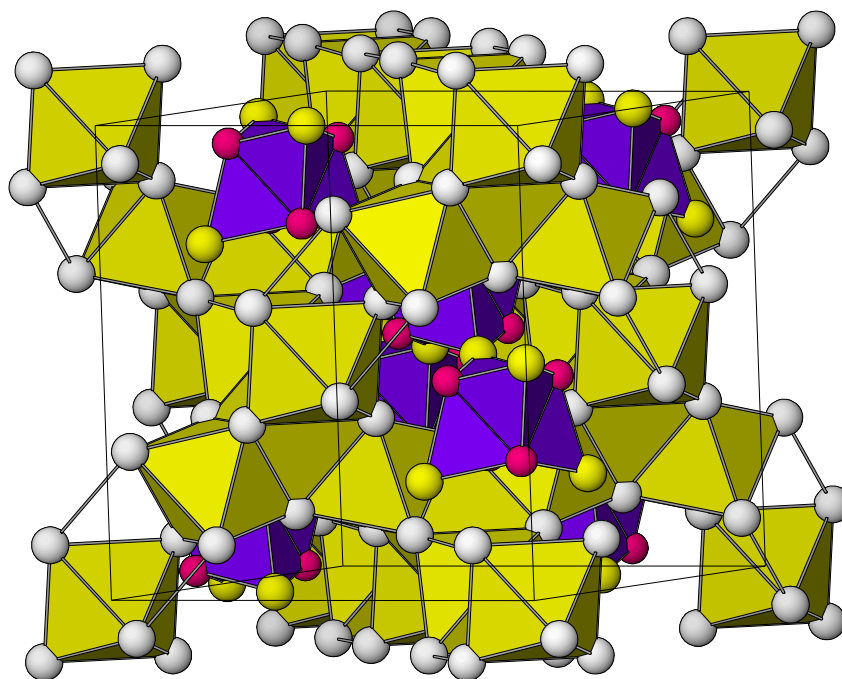


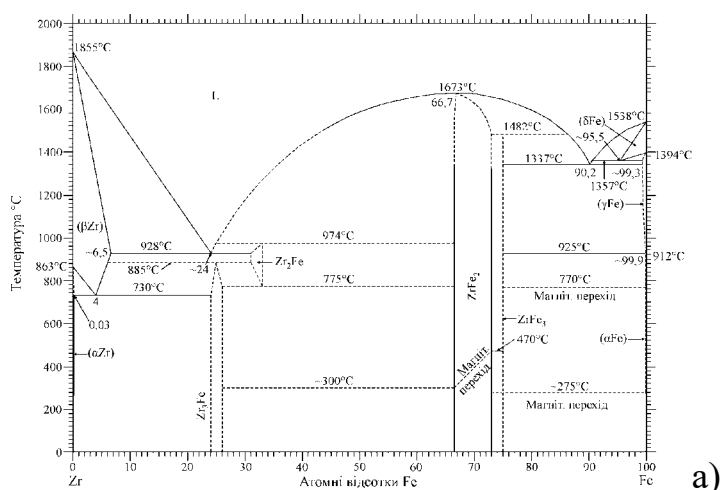
Рис. 1.2. Кристалічна структура  $Ti_2Ni$  [17].

Атомні параметри сполук  $Ti_2Ni$  та  $TiNi$ 

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	Література
Ti1	48 <i>f</i>	0,311	0	0	[24-26]
Ti2	16 <i>c</i>	1/8	1/8	1/8	
Ni	32 <i>e</i>	0,912	0,912	0,912	
Ti	1 <i>a</i>	0	0	0	[28]
Ni	1 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	

### 1.1.2. Фазові діаграми стану систем Zr-M та кристалічна структура вибраних ІМС

Системи на основі цирконію є більш багатими на інтерметалічні сполуки ніж системи Титану. На рис. 1.3 наведено діаграми стану бінарних систем Zr-M (M=Fe, Co, Ni) [29-31]. Кристалографічні характеристики ІМС в цих системах приведено в табл.1.3. Сполуки у системах Zr-M відрізняються від відповідних у системах Ti-M також зі структурної точки зору. Зокрема, сполуки  $Ti_2Ni$  та  $Zr_2Ni$  кристалізуються у різних структурних типах -  $Ti_2Ni$  та  $CuAl_2$  відповідно. Фазові діаграми Zr-Fe та Zr-Co (див. рис. 1.3 *a, б*) нараховують по 4 та 5 ІМС відповідно [29-30]. Фазова діаграма Zr-Ni нараховує вісім ІМС:  $Zr_2Ni$ ,  $ZrNi$ ,  $Zr_9Ni_{11}$ ,  $Zr_7Ni_{10}$ ,  $Zr_8Ni_{21}$ ,  $ZrNi_3$ ,  $Zr_2Ni_7$ ,  $ZrNi_5$  (рис. 1.3.) [31].



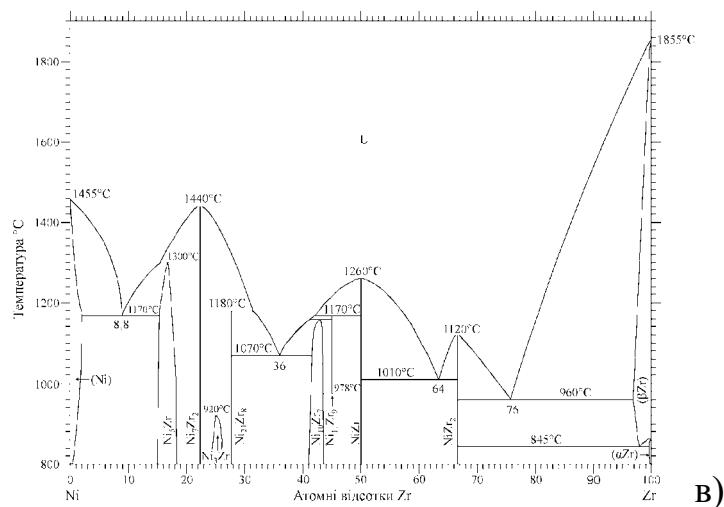
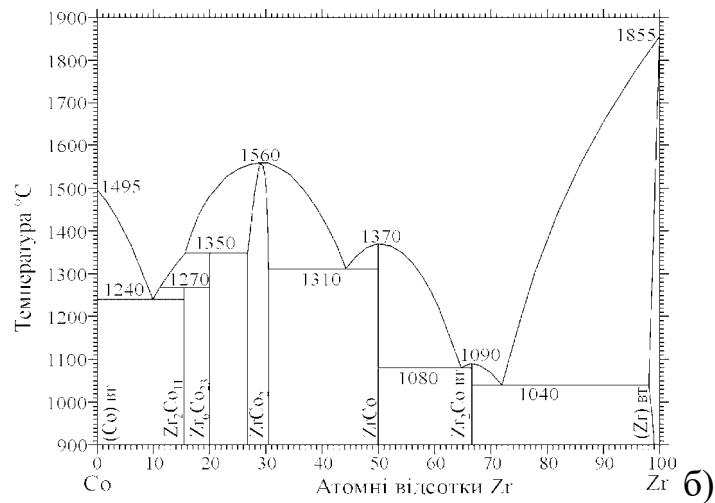


Рис. 1.3. Фазові діаграми стану систем Zr–Fe (а), Zr–Co(б), Zr–Ni (в) [29-31].

В роботах [34,36] проводили уточнення діаграми стану в області високих вмістів Цирконію (23–40 ат.% Fe), де існують бінарні інтерметаліди  $Zr_3Fe$  та  $Zr_2Fe$ . Сполука  $Zr_3Fe$  має область гомогенності 24–26,8 ат.% Fe, а сполука  $Zr_2Fe$  з областю гомогенності 31,0–33,3 ат.% Fe. Встановлено, що фаза  $Zr_2Fe$  в чистому вигляді утворюється лише за умов швидкого охолодження сплаву від температури перитектичної реакції ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ). При температурі відпалу близько  $775^\circ\text{C}$  в сплавах із вмістом заліза 40–29 ат.%, які містять цю фазу, відбувається диспропорціонування  $Zr_2Fe$  на  $ZrFe_2$  та  $Zr_3Fe$ .

## Кристалографічні характеристики ІМС у системах Zr–М

Сполука	СТ	ПГ	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	Література
Zr <sub>3</sub> Fe	Re <sub>3</sub> B	<i>Cmcm</i>	0,3324	1,0974	0,8821	[29]
Zr <sub>2</sub> Fe	CuAl <sub>2</sub>	<i>I4/mcm</i>	0,63787	-	0,5988	[29]
ZrFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	<i>Fd-3m</i>	0,7088	-	-	[29]
ZrFe <sub>3</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	<i>Fm-3m</i>	1,169	-	-	[29]
Zr <sub>3</sub> Co	Re <sub>3</sub> B	<i>Cmcm</i>	0,3277	1,0904	0,899	[30]
Zr <sub>2</sub> Co	Ti <sub>2</sub> Ni	<i>Fd-3m</i>	1,2182	-	-	[30]
ZrCo	CsCl	<i>Pm-3m</i>	0,3181	-	-	[30]
ZrCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	<i>Fd-3m</i>	0,6957	-	-	[30]
Zr <sub>6</sub> Co <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	<i>Fm-3m</i>	1,1480	-	-	[30]
Zr <sub>2</sub> Co <sub>11</sub>	Zr <sub>2</sub> Co <sub>11</sub>	<i>Pban</i>	0,48	3,6	0,82	[30]
Zr <sub>2</sub> Ni	CuAl <sub>2</sub>	<i>I4/mcm</i>	0,6477	-	0,5241	[31-33]
ZrNi	CrB	<i>Cmcm</i>	0,3268	0,9937	0,4101	[31-33]
Zr <sub>9</sub> Ni <sub>11</sub>	Zr <sub>9</sub> Pt <sub>11</sub>	<i>I4/mcm</i>	0,990	-	0,662	[31-33]
Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>	Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>	<i>C2ca</i>	1,2386	0,9156	0,9211	[31-33]
ZrNi <sub>5</sub>	AuBe <sub>5</sub>	<i>F-43m</i>	0,6707	-	-	[31-33]

Серед сполук системи Zr-Co особливий інтерес викликає наявність воденьсорбуючих фаз Zr<sub>3</sub>Co та Zr<sub>2</sub>Co, що належать до структурних типів Re<sub>3</sub>B та Ti<sub>2</sub>Ni і здатні розчиняти кисень [14].

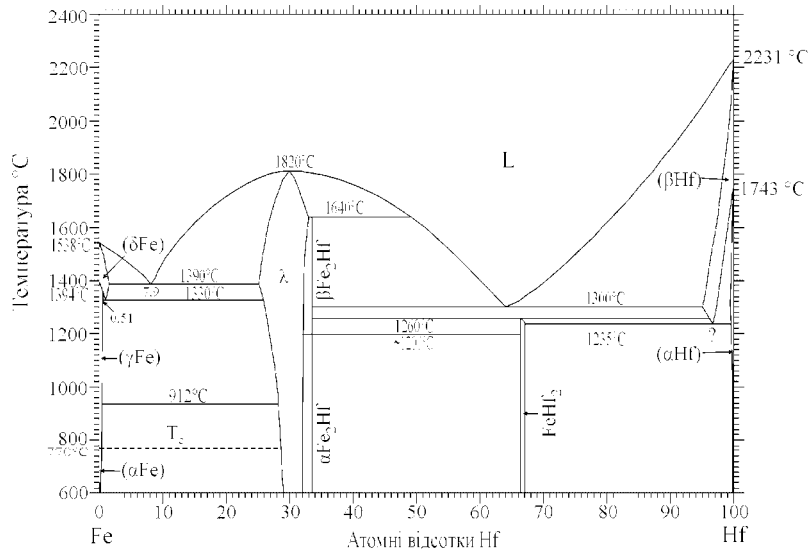
Сполука Zr<sub>2</sub>Ni з областю гомогенності 24,1–36,5 ат.% Ni конгруентно кристалізується при 1403 К і характеризується тетрагональною сингонією. Інтерметалід ZrNi з областю гомогенності ~ 36,5–52,0 ат.% Ni характеризується базисноцентрованою орторомбічною коміркою і утворюється конгруентно при 1543 К. Хімічна сполука Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> утворюється за перитектичною реакцією при 1433 К (інтервал гомогенності ~ 52,0–56,5 ат.%

Ni) і має об'ємноцентровану тетрагональну комірку. Сполука  $Zr_7Ni_{10}$  має область гомогенності 56,5–58,9 ат.% Ni, утворюється за перитектичною реакцією при температурі 1323 К і характеризується базисноцентрованою орторомбічною, а при зменшенні кількості Нікелю – примітивною орторомбічною коміркою. У деяких відпалених сплавах системи Zr-Ni поряд з відомою сполукою  $Zr_7Ni_{10}$  було знайдено нову –  $ZrNi_2$  [32]. Вона була ідентифікована на поверхні сплаву  $Zr_{0.33}Ni_{0.67}$  після відпалу при 1173 К протягом 500 год. і відсутня у об'ємі цього сплаву [34]. Пізніше експериментально було доведено, що виявлена у роботах [32, 34] фаза  $ZrNi_2$  містила домішки кремнію, які потрапляли на поверхню сплаву під час відпалу. Чиста фаза  $ZrNi_2$  у системі Zr-Ni не виявлена. Не виключено, що вона утворюється при стабілізації неметалічними домішками Si, O, C, N.

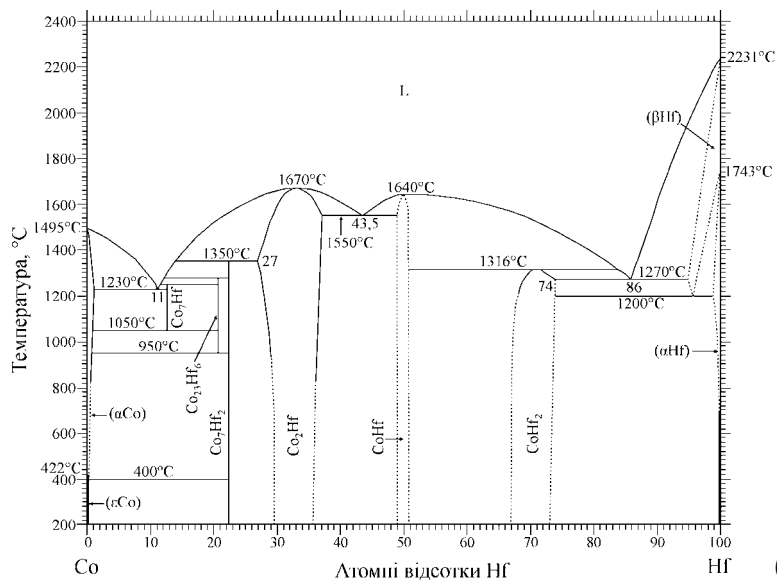
Ефективними поглиначами водню за нормальних умов є фази  $Zr_3Fe(Co)$ ,  $Zr_2Fe(Co)$  та  $ZrCo$ . Інші фази поглинають водень при високих тисках. Зокрема сполука  $ZrFe_2$  може поглинати водень при тиску біля 1000 bar [42]. Хоча при невеликому заміщенні заліза на алюміній дана сполука поглинає водень при значно менших тисках. А в загальному, для цього класу сполук існує тенденція за якої співвідношення M/Zr для гідридотвірних матеріалів становить не менше 3,5. Так, наприклад, сполука  $Zr_2Ni_7$  ще може поглинати водень за певних умов, а вже сполука  $ZrNi_5$  не є сорбентом водню [44].

### **1.1.3. Фазові діаграми стану систем Hf-M та кристалічна структура вибраних ІМС**

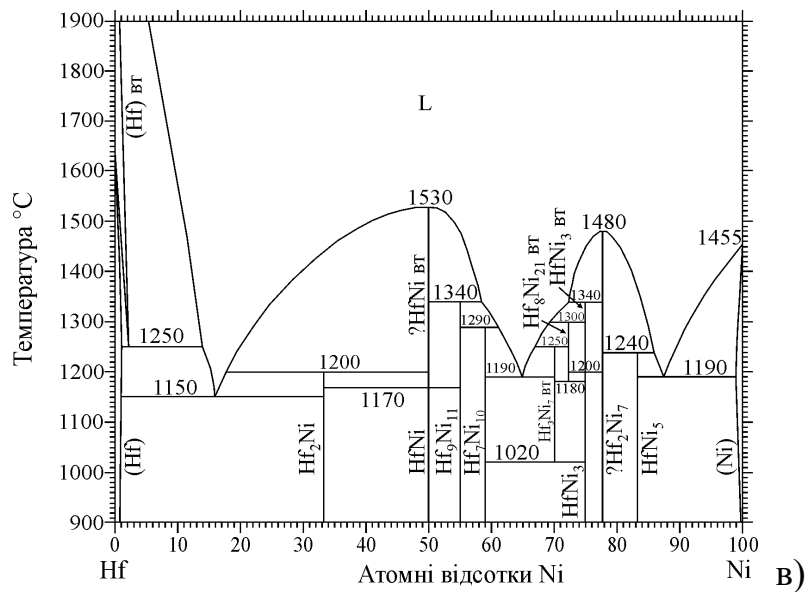
На рис. 1.4 наведені діаграми стану бінарних систем Hf-M (M=Fe, Co, Ni). Кристалографічні параметри інтерметалічних сполук, що утворюються в цих системах, приведені в табл. 1.4.



a)



б)



в)

Рис. 1.4. Фазові діаграми стану систем Hf-Fe (а), Hf-Co (б) та Hf-Ni (в) [31].

Кристалографічні характеристики ІМС в системах Hf–M

Сполука	СТ	ПГ	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	Літ-ра
Hf <sub>2</sub> Fe	Ti <sub>2</sub> Ni	<i>Fd-3m</i>	1,2027	-	-	[37]
HfFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	<i>Fd-3m</i>	0,7023	-	-	[38]
Hf <sub>2</sub> Co	Ti <sub>2</sub> Ni	<i>Fd-3m</i>	1,2071	-	-	[37]
HfCo	CsCl	<i>Pm-3m</i>	0,3164	-	-	[39]
HfCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	<i>Fd-3m</i>	0,6919	-	-	[38]
Hf <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	<i>C12/m</i>	0,4444	0,8191	1,214	[40]
Hf <sub>6</sub> Co <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	<i>Fm-3m</i>	1,1502	-	-	[40]
Hf <sub>2</sub> Ni	CuAl <sub>2</sub>	<i>I4/mcm</i>	0,6395	-	0,5240	[41]
HfNi	CrB	<i>Cmcm</i>	0,3218	0,9788	0,4117	[41]
Hf <sub>9</sub> Ni <sub>11</sub>	Zr <sub>9</sub> Pt <sub>11</sub>	<i>I4/mcm</i>	0,9790	-	0,6530	[41]
Hf <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>	Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>	<i>C2ca</i>	1,2275	0,9078	0,9126	[41]
HfNi <sub>3</sub>	BaPb <sub>3</sub>	<i>R-3m</i>	0,52787	-	1,92324	[41]
HfNi <sub>5</sub>	AuBe <sub>5</sub>	<i>F-43m</i>	0,668	-	-	[41]

В бінарній системі Hf–Fe існує дві фази: Hf<sub>2</sub>Fe та HfFe<sub>2</sub> (рис. 1.4 б.) [37-38]. Структура типу Ti<sub>2</sub>Ni для Hf<sub>2</sub>Fe була описана наступним чином: пр. гр. *Fd3m*; *a*=1,2065(1) нм; Hf(1) в 48(f) 0.936, 1/8, 1/8; Hf(2) в 16(d) 1/2, 1/2, 1/2; Fe в 32(e) 0.287, 0.287, 0.287. На відміну від системи Zr–Fe, де існує сполука Zr<sub>3</sub>Fe, на діаграмі відповідна сполука Hf<sub>3</sub>Fe відсутня.

Системи Hf–Co та Hf–Ni є значно багатшими на сполуки. Фазова діаграма Hf–Ni нараховує аж дев'ять ІМС: Hf<sub>2</sub>Ni, HfNi, Hf<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>, Hf<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, Hf<sub>8</sub>Ni<sub>21</sub>, HfNi<sub>3</sub>, Hf<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>, Hf<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, HfNi<sub>5</sub> (рис. 1.4 в), які є ізоструктурними до сполук системи Zr–Ni [41].

Ефективними поглиначами водню є сполуки Hf<sub>2</sub>Fe та HfFe<sub>2</sub>. Перша з них є поглиначем водню низького тиску, інша – може поглинати лише при високих тисках. Сполуки HfNi та HfCo також здатні сорбувати невеликі кількості водню за нормальних умов.

## 1.2. Загальні закономірності утворення гідридів ІМС на основі Ti, Zr, Hf та особливості їх кристалічної структури

Гідриди ІМС можна одержати двома способами: прямою взаємодією газоподібного водню з металами або інтерметалічними сполуками та шляхом електрохімічного наводнювання з водних розчинів лугу. В обох цих випадках під час гідрування молекули водню дисоціюють на атоми і втілюються в порожнечі кристалічної ґратки. Необхідною умовою, яка визначає здатність ІМС вступати в реакцію з воднем, є наявність в її складі принаймні одного металу, здатного утворювати стійкий бінарний гідрид. До таких елементів і відносяться Ti, Zr та Hf.

Покращити робочі характеристики матеріалів-поглиначів водню можна також помелом у високоенергетичних млинах. Цікавим об'єктом досліджень впливу механохімічної обробки на сорбційно-десорбційні властивості гідридотвірних матеріалів є сполуки на основі Цирконію складу  $A_2B$ , відомі як ефективні воденьякумулюючі та гетерні матеріали. Для таких сполук з компонентом B – Fe, Co, Ni при модифікуванні киснем чи іншими неметалевими атомами властивий перехід від структури типу  $CuAl_2$  до  $Ti_2Ni$ .

Абсорбція водню ІМС сильно залежить від їх стійкості в середовищі водню. В залежності від умов гідрування і стабільності ІМС абсорбція водню призводить до утворення гідриду сполуки, або до її диспропорціонування з утворенням стійкого бінарного гідриду Ti, Zr або Hf і сполуки, збагаченої неактивним до водню металом, або ж безпосередньо цього металу (такий процес часто ще називають реакцією гідрогенолізу) [53].

Для кисеньстабілізованих сполук  $Zr_4Fe_2O_x$  встановлено, що вміст Оксигену в металічній матриці сильно впливає на схильність їх до диспропорціонування при обробці методом ГДДР [54]. При цьому вони розпадаються на суміш складових  $ZrO_{0.2}H_x$  та  $ZrFe_2$ , проте після диспропорціонування, про що свідчить два максимуми при 230 та 560°C на кривій поглинання, повністю рекомбінують у вихідну інтерметалічну сполуку. Сполуку  $Zr_4Fe_2O_{0.6}$  можна отримати і іншим методом, зокпема

після механічної обробки у кульовому млині з окремо приготованих її складових  $ZrO_{0.2}H_x$  та  $ZrFe_2$  [127].

При утворенні гідридів ІМС відбувається втілення атомів Гідрогену в порожнечі металічної матриці, що супроводжується ізотропним або анізотропним розширенням вихідної кристалічної ґратки до 25 об. % [52]. Цей факт потрібно враховувати при уточненні кристалічної структури гідриду.

Структури ІМС при втіленні атомів Гідрогену не зазнають значних перебудов металічних атомів у кристалічній ґратці. Гідрувння часто призводить до зниження симетрії ґратки, проте значної перебудови металічної матриці при цьому не відбувається [52]. Більшість структур гідридів ІМС можна розглядати як похідні втілення до структур відповідних ІМС. В окремих випадках утворення гідридів супроводжується структурними переходами, як з підвищенням, так і зниженням симетрії металічної ґратки. Зокрема, для сполук  $ZrCo$  і  $HfCo$  характерним є перехід кубічної структури  $CsCl$  в орторомбічну  $CrB$  при утворенні гідридів  $ZrCoH_{2.6}$  і  $HfCoH_{3.2}$ .

Для пояснення фізичних та фізико-хімічних властивостей металів та ІМС та фізико-хімічних процесів, що стосуються гідридів, важливо знати розміщення атомів водню в металічній матриці і загальні закономірності кристалохімії цих сполук.

В структурах інтерметалічних гідридів атоми Гідрогену у більшості випадків заповнюють тетраедричні та октаедричні порожнечі. Значно рідше зустрічається заповнення тригональних біпірамід, наприклад,  $[Zr_3Ni_2]$  в  $ZrNiH_{2.98}$  [42]. В деяких типах структур зустрічаються заповнені трикутні грані, наприклад,  $[Hf_3]$  в структурі  $Hf_2FeD_{4.2}$ , що дозволяє отримати значно щільнішу упаковку водневих атомів та вищу ємність відповідно.

В раніше досліджених структурах гідридів ІМС, заповненими виявлялися лише порожнечі, радіус яких перевищує значення 0,04 нм. Значення мінімального розміру порожнечі 0,04 нм та припущення про

першочергове заповнення більших за розміром пустот, стали основою для геометричної моделі, запропонованої Вестлейком [48, 49]. Максимальна воденьсорбційна ємність структури, згідно з цією моделлю, визначається найбільшим числом сфер, які можна розмістити в її пустотах з використанням зазначених обмежень.

На віддалі між атомами Н, які заповнюють кристалічні пустоти в металічній підґратці металогідридів, впливає відштовхування Н...Н, яке на практиці приводить до неможливості щільнішого розташування атомів Н, ніж на віддалі  $2 \text{ \AA}$  один від одного. Ця закономірність справедлива для абсолютної більшості прецизійно визначених структур металогідридів і є узагальнена у вигляді емпіричного “правила  $2 \text{ \AA}$ ” [45, 46]. Оскільки відстань між центрами суміжних пустот в структурах ІМС, зазвичай, є меншою за  $2 \text{ \AA}$ , іншим емпіричним відображенням відштовхування Н...Н є правило блокування: “Атоми водню не можуть одночасно заповнювати суміжні пустоти, які мають спільну трикутну грань”[47].

Підтвердженням існування відштовхувальних взаємодій між атомами Н є часткове заповнення ( $< 50 \%$ ) атомами Н положень, розміщених на віддаль менших  $2 \text{ \AA}$ , у всіх невпорядкованих гідридах. В деяких гідридних структурах ці взаємодії спричиняють значне зміщення атомів водню з центрів пустот [50].

Останні нейтронографічні дослідження гідридів ІМС показали існування, крім нижньої межі, ще і верхньої межі розміру пустот, сприятливих для втілення Н [51]. Такі обмеження радіусів заповнених пустот (як по верхніх, так і по нижніх границях) в різних кристалічних структурах можуть пояснюватися певними межами існування ефективних зв'язків М-Н, що визначаються енергією взаємодій в структурах гідридів.

### 1.3. ІМС у системах Zr(Hf)-M та Zr(Hf)-M-O (M = Fe, Co, Ni) зі структурою типу Re<sub>3</sub>B

Утворення сполук зі структурою Re<sub>3</sub>B спостерігається в системах на основі Цирконію та Гафнію з перехідними металами, такими як Ферум, Кобальт та Нікель. В одних випадках Оксигень стабілізує дану структуру, в інших просто втілюється в металічну підгратку, змінюючи параметри елементарної комірки сполуки і, тим самим, впливає на її властивості. В табл. 1.9 наведено деякі сполуки цього класу та відповідні періоди їх елементарних комірок [55].

Таблиця 1.9.

Кристалографічні параметри сполук зі структурою Re<sub>3</sub>B [54]

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Zr <sub>3</sub> Fe	3.32	11.01	8.83
Zr <sub>3</sub> Co	3.29	11.01	8.95
Zr <sub>3</sub> CoO <sub>~0.35</sub>	3.31	11.03	8.86
Zr <sub>3</sub> CoO	3.31	11.06	8.74
Zr <sub>3</sub> NiO <sub>~0.2</sub>	3.29	10.95	8.93
Zr <sub>3</sub> NiO	3.33	10.99	8.77
Hf <sub>3</sub> CoO <sub>x</sub>	3.27	10.95	8.66
Hf <sub>3</sub> NiO <sub>~0.35</sub>	3.26	10.87	8.77
Hf <sub>3</sub> NiO	3.29	10.89	8.73

Для сполук на основі Цирконію утворюються тверді розчини включення за киснем у всьому концентраційному інтервалі (від 0 до 1 ат. О/ф.о.), лише у випадку Zr<sub>3</sub>NiO виявлено існування твердого розчину від 0.2 ат. О/ф.о., оскільки сполуки Zr<sub>3</sub>Ni не існує. Для ізоструктурних сполук на основі Гафнію виявлено існування твердого розчину Hf<sub>3</sub>NiO<sub>x</sub> (0.2 ≤ x ≤ 1.0) та утворення сполуки складу Hf<sub>3</sub>CoO<sub>~0.3</sub> з вузькою областю гомогенності.

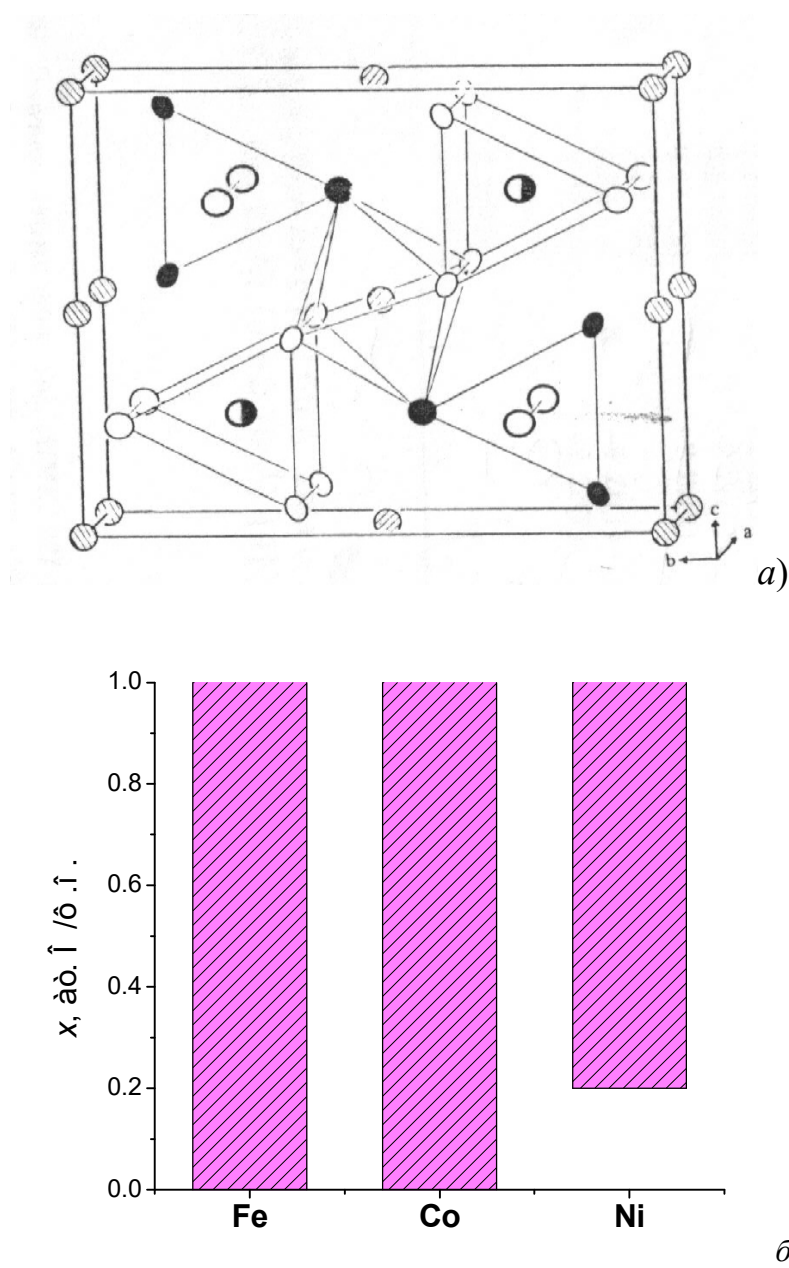


Рис. 1.5. Проекція фрагменту елементарної комірки стабілізованої сполуки  $Zr_3NiO$  (а) та область гомогеності за Оксигеном для сполук  $Zr_3MO_x$  (б) [55].

Таблиця 1.10.

Атомні параметри для сполуки  $Zr_3NiO$  [55]

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$
Zr1	$8f$	0	0.3645(1)	0.5601(1)
Zr2	$4c$	0	0.9338(2)	1/4
Ni	$4c$	0	0.2460(2)	1/4
O	$4a$	0	0	0

Дана структура складається з ланцюгів тригональних призм з атомів цирконію розділених трикутними гранями. Кожна з цих призм центрована атомами нікелю. Сусідні ланцюги зсунуті один відносно іншого на  $x = \frac{1}{2}$ .

Атоми Оксигену заповнюють октаедричні пустоти утворені атомами цирконію з суміжних ланцюгів. Найкоротші віддалі Zr-Zr вказують на сильну взаємодію між атомами Цирконію в суміжних тригональних призмах. Всі віддалі Zr-Zr в тригональних призмах становлять приблизно 3.3 Å, а віддалі  $Zr_1-Zr_2$  в трикутних гранях призми становлять 3.68 Å. Віддалі Zr-Ni становлять 2.66 Å. Для порівняння віддалі  $d(Zr-Ni)$  в сполуці ZrNi становлять 2.68-2.77 Å, а в сполуці  $Zr_2Ni$  – 2.76 Å [55].

#### 1.4. ІМС у системах Zr-M-X та Hf-M-X (M= V, Nb, Mo; X - р-елементи B, Si, Ge тощо) зі структурою типу $Hf_9Mo_4B$

Вперше поняття κ-фази ввели автори, які синтезували сполуку складу  $Co_3W_{10}C_4$  і дифракційним порошковим методом встановили її структуру з гексагональною симетрією з приблизно однаковими параметрами  $a$  та  $c$  [57]. Ізоструктурні сполуки існують в системах Fe-W-C, Ni-W-C та Mn-W-C [57,58].

За симетрією всі вони належать до просторової групи  $P6_3/mmc$ , де 12 атомів W займають позиції  $12k$ , по 6 атомів W та Co хаотично розподілені між двома  $6h$  позиціями, 6 атомів C в  $6g$  та 2 атоми C в позиції  $2c$  відповідно до формули  $Co_3W_{10}C_4$ . В цій структурі ікосаедричні центри залишаються пустими, а атоми Карбону заповнюють октаедричні ( $6g$ ) та тригонально-призматичні ( $2c$ ) пустоти [57]. При дослідженні структури  $CoWC$  виявлено наявність атомів Карбону як в ікосаедричних позиціях  $2a$ , так і в тригонально-призматичних позиціях  $2c$  [58].

При порівнянні структури  $Co_4Al_{10}$  та  $Mn_3Al_{10}$  виявлено, що металічна підгратка в них практично однакова, лише на відміну від κ-карбіду в

структурі  $Mn_3Al_{10}$  незаповненими залишаються тригонально-призматичні пустоти.

Провівши серію досліджень тернарних та кватернарних систем, включаючи бориди, оксиди та фази з трьома металічними компонентами, методами монокристалу та рентгенівського аналізу була встановлена структура  $\kappa$ -фази  $Hf_9Mo_4V$  [60]. Були отримані наступні результати: позиція  $12k$  заповнена повністю атомами Гафнію, атоми Гафнію та Молібдену розподілені в двох  $6h$  позиціях, атоми молібдену заповнюють  $2a$  позиції і атоми бору заповнюють позицію  $2c$  (рис.1.6.)

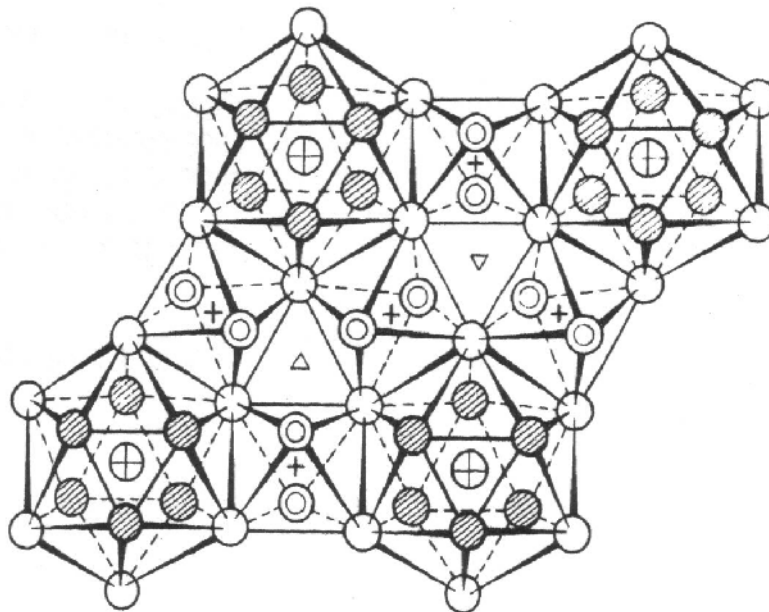


Рис. 1.6. Проекція фрагменту елементарної комірки  $\kappa$ -фаз (СТ  $Hf_9Mo_4V$ ) [59].

Для  $\kappa$ -фаз, утворених тільки атомами перехідних металів, в тернарних системах Hf-Mo-(Fe,Co,Ni), розподіл атомів такий самий як і в  $\kappa$ -карбіді, тобто атоми Феруму, Кобальту чи Нікелю стають на місце атомів Бору в позицію  $2c$ . З іншого боку, в структурі  $\kappa$ -оксидів позиція  $2c$  залишається незаповненою, а атоми кисню заповнюють октаедричну позицію  $6g$  [61].

Дані сполуки, які містять атоми перехідних елементів V-групи, можуть бути як змінного складу  $M_{9+x}M'_{4-x}S_{4-y}$  ( $x \approx 0.6$ ,  $y \leq 1$ , де  $M=Zr$  чи Hf, а  $M'=Ta$  або Nb), так і постійного складу  $M_9M'_4S$  ( $M'=V$ ) [51]. Структура цих сполук

складається з підґратки металічних атомів типу  $Mn_3Al_{10}$ , в якій тригонально-призматичні та/або октаедричні пустоти заповнені атомами р-елементів.

Різноманітність будови к-фаз можна описати загальною формулою  $M_{9+x}M'_{4-x}XX'_3$ , де неметалічні атоми X та X' заповнюють дві різні позиції.

Наприклад, в системах Hf-Mo-X к-фази утворюються при  $X=B, O, Si, P, S, Ge, As, Se, Fe, Co, Ni$ , де атоми втілення заповнюють тригонально-призматичні позиції [60-62]. Дані сполуки можуть мати практичне використання, їх електронна структура може бути легко визначена. Мало вивчені їх фізичні властивості, такі як твердість, крихкість та металічність.

Нові к-фази в системах Hf-Nb-S та Zr-Nb-S є надпровідниками при низьких температурах і енергія зв'язку для них досі мало вивчена. В інших випадках відбувається повне або часткове заповнення октаедричних пустот атомами Оксигену або Карбону. При утворенні к-фаз в системі Hf-Mo-S атоми сірки заповнюють октаедричні пустоти на 6-9%, а при заміщенні Молибдену на Тантал чи Нніобій - більше як на 50%. Особливістю синтезу чистих сірковмісних к-фаз є попереднє утворення металосульфїду незалежно від стану інших компонентів з дотриманням їх відповідної стехіометрії.

В системі Ti-Fe-O виявлено сполуку складу  $Ti_9Fe_3(Ti_{0.7}Fe_{0.3})_3$  зі струкутрою к-фази та досліджені її воденьсорбційні властивості. Ізоструктурні сполуки існують також в системі Ti-Mn-O [63].

### 1.5. ІМС у системах Ti-M-O та Zr-M-O (M= Fe, Co, Ni) зі структурою типу $Ti_2Ni$

У металічну матрицю сполуки  $Ti_2Ni$  можуть втілюватися легкі неметалічні атоми (наприклад Оксигену) і їх кількість може становити 1 ат./ф.о.  $Ti_4Ni_2$  [64]. Тому сплави  $Ti_2Ni$  можуть розчиняти до 14 ат.% легких неметалічних атомів Оксигену, які у структурі  $Ti_2Ni$  заповнюють великі октаедричні пустоти у позиціях 16с чи 8а. У випадку модифікованих сплавів зафіксовано утворення високотемпературних η-фаз  $Ti_4Fe_2O_x$  зі структурою

типу  $Ti_2Ni$  ( $\eta-Fe_3W_3C$ ) [65]. Структурним аналізом встановлено, що для стабілізованої сполуки  $Ti_4Ni_2O$  атоми кисню є центрами неправильних октаедрів, координованих 6-ма атомами титану (рис. 1.7) [67].

У модифікованій киснем сполуці  $Zr_2Ni$  утворюються нові зв'язки цирконій-кисень, при одночасному послабленні зв'язків цирконій-метал. І таке зменшення сили зв'язування метал-метал приводить до зміни кристалічної структури кисеньмодифікованої сполуки  $Zr_2Ni$ . Таким чином, у структурі фази  $Zr_4Ni_2O$  кисень відіграє роль стабілізатора структури типу  $Ti_2Ni$  [66].

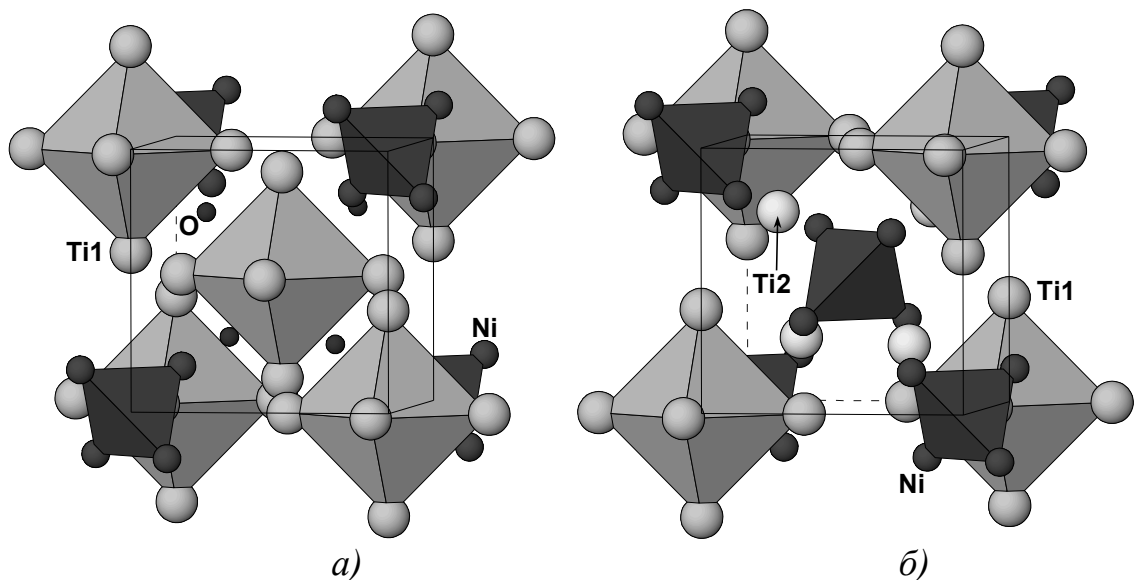


Рис. 1.7. Кристалічна структура сполуки  $Ti_4Ni_2O$  з позначеними позиціями атомів: Ti1 – вершини октаедрів (a, б); Ti2 - (б), Ni – вершини тетраедрів (a, б); O – атоми втілення (a) [66].

На рис. 1.8 показано ізотермічний переріз системи Ti–Ni–O при 1173 К, на якому наведено існування твердого розчину за киснем для сполуки  $Ti_2Ni$  [67].

Сплави системи Ti–Fe є одними з найбільш дешевих та ефективних матеріалів для акумулювання водню. Сполука TiFe зі структурою типу CsCl наводнюється до  $TiFeH_{\sim 1}$  при нормальних тисках та до  $TiFeH_{\sim 1,9}$  при високих тисках. При цьому як при нормальних так і підвищених тисках відбувається

орторомбична деформація кристалічної ґратки вихідної фази [68]. Як відомо, при модифікуванні киснем сплавів Ti–Fe утворюється η-фаза з кристалічною структурою типу  $Ti_2Ni$  (рис.1.9), яка характеризується на відміну від інших η-фаз в системах на основі Ti та Zr не тільки областю гомогенності за киснем, але й твердим розчином заміщення Ti/Fe.

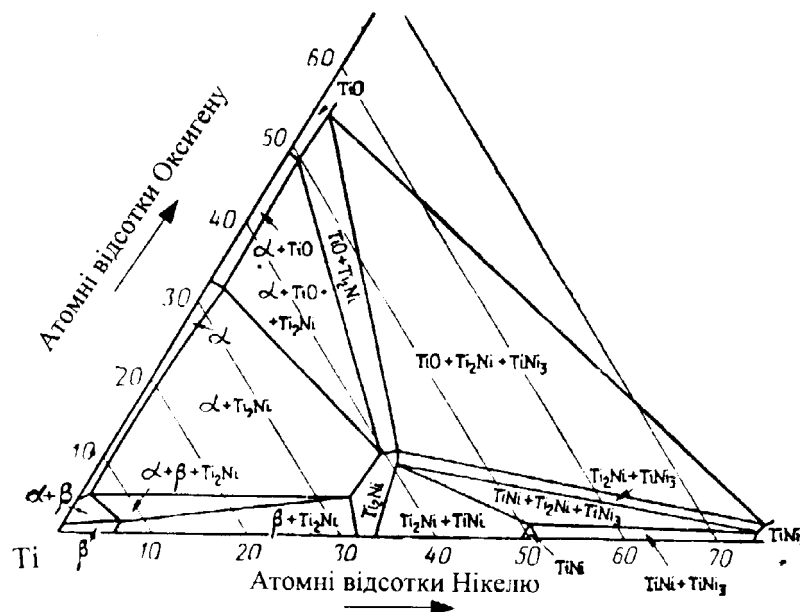


Рис. 1.8. Ізотермічний переріз системи Ti–Ni–O при 1173 К [66].

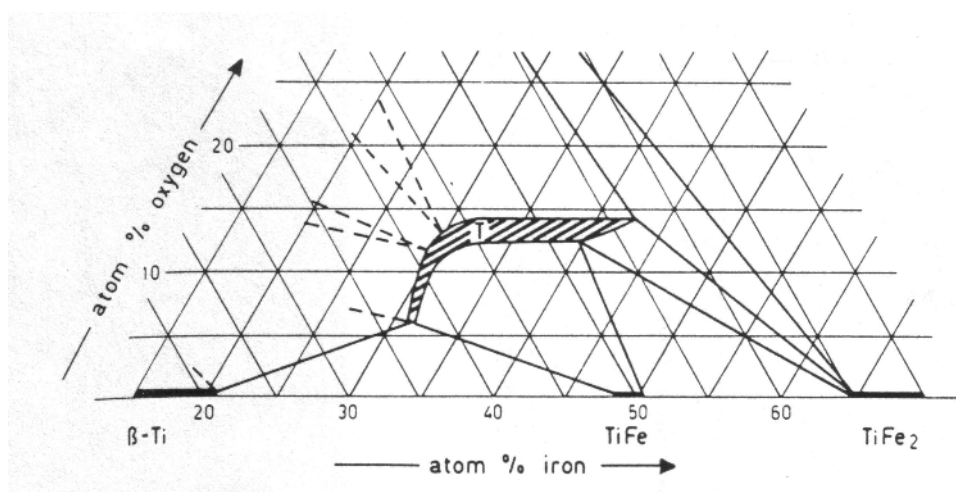


Рис. 1.9. Область існування сполуки  $Ti_4Fe_2O$  на фазовій діаграмі стану потрійної системи Ti–Fe–O [64].

Гідрування сполуки  $Ti_4Fe_2O$  відбувається миттєво при кімнатній температурі при тиску водню кілька бар. Гідрування зразків за даною методикою дозволяє отримати насичені гідриди з масовим вмістом водню 0.7 – 1 %. Десорбція водню з отриманих гідридів також відбувається досить

легко і вже при 150°C проходить на 92%. Враховуючи ці факти можна припустити, що воденьсорбційна ємність лінійно залежить від вмісту розчиненого кисню.

Відповідні параметри елементарної кубічної комірки зростають від 11,44 Å для гідриду  $Ti_4Fe_2OH_{1,64}$  до 11,93 Å для гідриду  $Ti_4Fe_2O_{0,46}H_{5,68}$  [69]. Гідрування ізоструктурних сполук  $Ti_4Co_2O$  і  $Ti_4Ni_2O$  відбувається за кімнатної температури та тиску водню, що перевищує 100 бар. Термічна стабільність відповідних гідридів  $Ti_4M_2O_{0,6}$ , де  $M - Fe, Co, Ni$  також дещо різна.

При вивченні стабілізованих киснем ІМС, які утворюються у системах  $Zr - M - O$  ( $M -$  перехідні  $d$ -метали) особливий інтерес виник до сполук зі структурою типу  $Ti_2Ni$  [69, 79-81]. Зокрема, було встановлено, що високотемпературна фаза  $Zr_4Ni_2O$  утворюється за температур 1523–1558 К, а за менших температур розкладається на  $Zr_3NiO$  та  $Ni$  [66]. Схожий ефект спостерігається і для ізоструктурних сполук складу  $Zr_6Ti_2Ni_4O_{0,6}$ .

В системі  $Zr-Fe-O$  також може утворюватися  $\eta$ -фаза складу  $Zr_4Fe_2O_x$  зі структурою типу  $\eta-Fe_3W_3C$  (похідною включення від типу  $Ti_2Ni$ ) (рис. 1.10). Ця сполука викликала інтерес як можливого ефективний поглинач водню за низького тиску [70]. Однофазний зразок  $\eta$ -фази  $Zr_4Fe_2O_{0,6}$  вдалося отримати лише після відпалу при 1270 К [71].

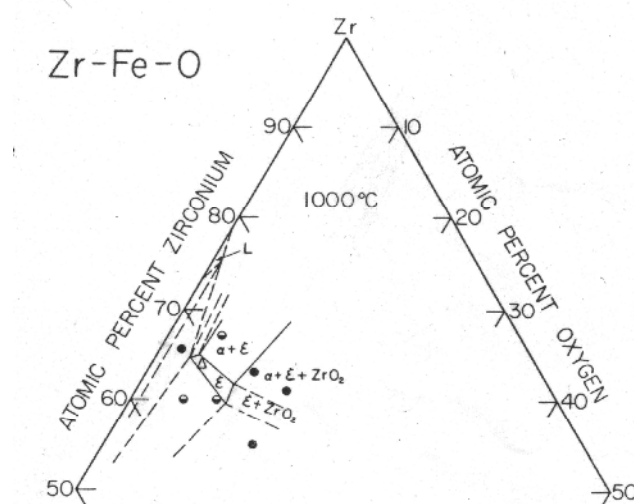


Рис. 1.10. Область існування сполуки  $Zr_4Fe_2O$  на фазовій діаграмі стану потрійної системи  $Zr-Fe-O$  [65].

## 1.6. Особливості наводнювання ІМС $Zr_3Fe$ та $Zr_3Co$ та кристалічна структура їх гідридів

В роботі Аубертіна [69] вперше наведено дані про гідрування сполуки  $Zr_3Fe$  зі структурою типу  $Re_3B$ . Було одержано насичений гідрид складу  $Zr_3FeH_8$ , який не вдалося розшифрувати. Лише провівши експеримент за низьких температур вдалося ідентифікувати два гідриди:  $Zr_3FeH_{5,3}$  та  $Zr_3FeH_{6,9}$  [72]. При дейтеруванні бінарної інтерметалічної сполуки  $Zr_3Fe$  зі структурою типу  $Re_3B$  за температури 273К і тиску дейтерію 0,25 бар отримали насичений дейтерид складу  $Zr_3FeD_{6,7}$ . Рентгеноструктурним аналізом проведеним за температур 7 К та 293 К отримали відповідні кристалографічні дані.

Під час абсорбції водню за температури 293 К відбувається анізотропне розширення елементарної комірки гідриду ( $a=3,5803(3)$ ;  $b=11.059(1)$ ;  $c=9.6486(8)$  Å ( $\Delta a/a=7.7\%$ ,  $\Delta b/b=0.8\%$ ,  $\Delta c/c=9.4\%$ ) зі збереженням вихідної структури металічної матриці (ПГ  $Cmcm$ ) [73]. Цей ефект не був врахований при уточненні даних тому зразу не вдалося встановити кристалічну структуру цього гідриду.

Було встановлено, що атоми Дейтерію повністю заповнюють найближчі чотири типи різних пустот, одну ТВ  $Zr_3Fe_2$  і три тетраедричні  $Zr_3Fe(1)$  і  $Zr_4(2)$ . Відповідні міжатомні віддалі метал-дейтерій в гідриді є наступними:  $\delta_{Zr-D} = 2.058 - 2.204$  Å,  $\delta_{Fe-D} = 1.713 - 1.791$  Å. Всі D-D віддалі у водневій підґратці перевищують 2,01Å. Підґратка складається з двох типів поліедрів, які оточені атомами Цирконію, що формують деформовані куби з додатковою дев'ятою вершиною ( $Zr1D_9$ ) та просто деформовані куби ( $Zr2D_8$ ). Ці поліедри утворюють просторову структуру, що розділена вершиною та гранню. За даними нейтронографічного дослідження при 7К не вдалося встановити магнітне впорядкування структури [74].

Встановлено, що дейтерид  $Zr_3CoD_{6,9}$  є ізоструктурним до  $Zr_3FeD_{6,7}$  [75]. Атоми дейтерію в  $Zr_3CoD_{6,9}$  заповнюють чотири типи пустот: 4 ТВ  $Zr1Zr2Co_2$  (D1) позиції, 8 Т  $Zr1Zr2_3$  (D3) та 8 Т  $Zr1_2Zr2_2$  (D4) позицій. В

загальному в елементарній комірці заповнюється 28 пустот. Дещо неповне заповнення позицій спостерігається для атомів D2 ( $n=94\%$ ) хоча інші 3 позиції заповнені атомами Дейтерію повністю. Для обох сполук спостерігається анізотропне розширення елементарної комірки в напрямку площини  $ac$ , та незначні зміни по осі  $b$  [010].

Розрахунки показали, що загальний об'єм пустот в  $Zr_3Co$  (25.4 %) є дещо більший, ніж в  $Zr_3Fe$  (25.0 %). В обох випадках металічні атоми займають 63.2 % від об'єму елементарної комірки відповідного дейтериду. Тому при гідруванні сполуки  $Zr_3Fe$  спостерігається дещо більше розширення елементарної комірки (18.7 %) порівняно із сполукою  $Zr_3Co$  (17.9 %).

Часткова десорбція водню з насиченого гідриду  $Zr_3FeH_{6.9}$  призводить до утворення нижчого гідриду  $Zr_3FeH_{5.6}$ . Всі “нижчі” дейтериди  $Zr_3FeD_{1.3-5.0}$  описуються по тій самій структурній моделі. Це означає, що існують безперервні зміни ступеней заповнення різних міжвузловинних позицій атомів D як функція протікання фазових перетворень, пов'язаних з десорбцією. Найнижчий з досліджених дейтеридів -  $Zr_3FeD_{1.3}$  – отриманий за температури майже на 200 K нижчої від температури розкладу бінарного гідриду цирконію.

### **1.7. Особливості наводнювання ІМС зі структурою типу $Ti_2Ni$ в системах на основі Ti, Zr і Hf та кристалічна структура їх гідридів**

Гідридні фази сполук зі структурою типу  $Ti_2Ni$  з високим вмістом водню можна отримати після термічної активації відповідного інтерметаліду та взаємодії з воднем при кімнатній температурі та тиску водню 0,1 МПа. На сьогодні структурно досліджено декілька гідридів, що належать до цього ряду сполук –  $Ti_2NiD$  [65-67],  $Ti_4Fe_2OD_{2.25}$  [76-77],  $Hf_2FeD_{1.8-4.4}$  [78-79],  $Zr_3V_3OD_{1.85-4.93}$  [80-81],  $Zr_3V_3O_{0.24}D_{9.6}$  [82]  $Zr_4Pd_2OD_{4.5}$ [83]. Для субоксиду  $Zr_3V_3O$  та ІМС  $Hf_2Fe$  визначено не тільки структуру насиченого гідриду, а й досліджено структури нижчих гідридів.

За постулатом Вестлейка радіуси пустот  $r_1 = 0,035-0,04$  нм розглядаються достатніми вакансіями для заповнення атомами Гідрогену, при чому спочатку заповнюються більші за розміром пустоти, які оточені атомами гідридотвірних металів.

Іншим важливим фактором при аналізі структури гідридів ІМС є “правило  $2 \text{ \AA}$ ”, яке визначає мінімальну віддаль між атомами Н в гідриді. Геометрична модель дейтериду  $\text{Ti}_2\text{NiD}$  налічує декілька таких пустот: О – у позиціях  $8a$  і  $16c$ , Т – у позиціях  $8b$  та  $32e$ . Оцінюючи віддалі Н–Н та розміри пустот можна прогнозувати кількість ат.Н/ф.о.

При гідруванні сполуки  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  за 423 К було виявлено чотири гідридні фази  $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0.5}$ ,  $\text{Ti}_2\text{NiH}$ ,  $\text{Ti}_2\text{NiH}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2.5}$ , де атоми водню заповнюють різні пустоти у кубічній структурі, спричиняючи при цьому різне зростання параметрів ґратки гідриду ( $a = 1,150$  нм;  $1,160$  нм;  $1,180$  нм;  $1,190$  нм відповідно).

Для субоксиду  $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$  було проведено нейтронографічне дослідження гідридів з воденьсорбційною ємністю 1.86, 2.85 та 4.93 ат.Н/ $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$ . В даній структурі гідридів  $\eta - \text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$ , де атоми кисню повністю заповнюють октаедричну пустоту  $M1_6$ , першочергово заповнюються Дейтерієм позиції D1 та D2, тоді як заповнення позицій D3 та D4 відбувається лише при утворенні дейтериду  $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{OD}_{4.93}$ . Проте слід відмітити, що ступінь заповнення Дейтерієм позиції D3 залежить від ступення заповнення киснем октаедричної позиції  $16d$ .

Отже, при повному заповненні атомами кисню октаедричної позиції  $16d$  атоми Дейтерію можуть заповнювати лише позиції D1 та D2. При цьому тетраедрична пустота  $[\text{Zr}_3\text{V}1]$ , в яку втілюються атоми D1, заповнюється повністю, а тетраедр  $[\text{Zr}_3\text{V}1\text{V}2]$  (позиція атомів D2) – лише на 25%. Максимально можлива ємність такого гідриду може становити 5 Н/ф.о. ( $32 \text{ Н}$  в  $32e$  (D1) +  $48 \text{ Н}$  в  $192i$  (D2) =  $80 \text{ ат. Н}$  / елементарну комірку = 5 Н/ф.о.).

На прикладі цього дейтериду було вперше показано ефект залежності воденьсорбційної ємності від вмісту кисню [82].

Встановлено, що гідрування  $Zr_4Fe_2O_{0,6}$  фази проходить без зміни структури металевої матриці та суттєвого розширення комірки і супроводжується утворенням насиченого гідриду  $\eta$ - $Zr_4Fe_2O_{0,6}H_{5,4}$  [84]. Воденьсорбційна ємність  $\eta$ - $Zr_4Fe_2O_x$  ( $x=0.3\div 0.6$ ) суттєво залежить від вмісту кисню і досягає значення 1.57 Н/М при  $x=0.3$  [195, 213, 216]. Це співвідношення близьке до такого для  $Zr_2FeH_5$  - насиченого гідриду близького по хімічному складу безкисневого інтерметаліду  $Zr_2Fe$  зі структурою типу  $CuAl_2$  [85]. Останній широко використовується як ефективний гетерний матеріал, проте легко диспропорціонує вже при невеликому нагріві в атмосфері водню.

У структурах дейтеридів  $Hf_2FeD_x$  характер заповнення пустот інший [86]. По-перше, ця сполука не містить кисню, тому можна очікувати втілення атомів водню всередину просторового каркаса з атомів гафнію, який займає більшу частину об'єму елементарної комірки. Октаедри  $Hf1_6$  занадто великі для втілення у них атомів водню, тому водень втілюється у трикутні грані між двома сусідніми октаедрами ( $32e_2$  (D9) між  $8b$  та  $16d$ ). Достатньо великою для втілення атомів водню є пустота  $96g_1$ , оточення якої –  $Hf1_3Fe$ . Пустота  $32e_1$  має таке ж оточення, проте її розмір у структурі  $Hf_2FeD_{3,85}$  менший (0.45 Å проти 0.47 Å для D3) [87, 88].

Тому, власне розмірний фактор зумовлює селективне заповнення позиції  $96g_1$ . Водень у цих позиціях блокує заповнення пустот  $32e$  (D1) і  $192i$  (D2). Проте можливе заповнення пустоти D4 [89]. У дослідженому ряді дейтеридів сполуки  $Hf_2Fe$  в останній позиції знаходиться незначна частка водню, проте причиною цього може бути несприятливе її оточення ( $Hf1Hf2Fe_2$ ). Якщо ця позиція була б спорідненіша до водню, можна було б очікувати її заповнення на 50%, оскільки два сусідніх тетраедри мають спільну трикутну грань. Тому сумарна воденьсорбційна ємність дейтериду становить: 32 Н в  $32e_2$  (D9) + 96 Н в  $96g_1$  (D3) + 48 Н в  $96g_2$  (D4) = 176 ат. Н / елементарну комірку = 11 Н/ $Hf_4Fe_2$ ).

## 1.8. Фізико-хімічні особливості проходження процесу гідрування-диспропорціонування-десорбції-рекомбінації (ГДДР)

Синтез гідридів ІМС є менш термодинамічно вигідним процесом, ніж їх розпад у водні на бінарний гідрид  $RH_x$  та інші фази (гідрогеноліз або водневе диспропорціонування) [91]. Проте, хід процесу гідрування визначається не лише термодинамічними, але і кінетичними факторами [92, 93].

Утворення термодинамічно метастабільних гідридів ІМС можна пояснити тим, що гідрування ІМС переважно відбувається за температур близьких до кімнатної, коли дифузія металічних атомів є занадто повільною, щоб призвести до розділення фаз, пов'язаного з гідрогенолізом ІМС [94]. Тобто процес диспропорціонування контролюється кінетикою дифузії металічних атомів, і відбувається лише за підвищених температур.

Наприклад, для збагачених Fe сполук систем РЗМ-Fe, температури диспропорціонування є в інтервалі 700-1000 К [95, 118, 119]. Швидкість диспропорціонування зростає при збільшенні температури та тиску водню [94]. У випадках, коли реакція між  $H_2$  і ІМС є дуже швидкою і супроводжується значним виділенням тепла, температура зразка може стати достатньо високою, щоб призвести до повного або часткового диспропорціонування ІМС [96].

Ймовірність гідрогенолізу інтерметалідів при гідруванні зростає при переході від ІМС на основі Ti та Zr до сполук РЗМ і Mg [121]. Повний чи частковий розпад у водні ІМС  $RT_2$  зі структурою фаз Лавеса відбувається у відносно м'яких умовах, тоді як сполуки  $RT_5$  диспропорціонують при високих тисках водню понад 20 МПа і температурах вище 600 К [96].

Для матеріалів-накопичувачів водню диспропорціонування є негативним фактором, оскільки воно суттєво погіршує експлуатаційні характеристики воденьокумулюючих пристроїв на основі ІМС [97]. Висока схильність ІМС до диспропорціонування у водні є однією з основних проблем, що у багатьох випадках обмежує їх практичне використання. Ця проблема є особливо

критичною для сполук збагачених активним до водню металом. Диспропорціонування може відбуватися при багатократному циклюванні абсорбція-десорбція водню, ведучи до розділення фаз і утворення стабільніших гідридів, тим самим знижуючи зворотню воденьсорбційну ємність ІМС [96, 97, 121].

Проте, в останні роки зріс інтерес до практичного застосування процесу водневого диспропорціонування для отримання матеріалів з покращеними властивостями. Для ряду сполук встановлено, що при високотемпературному видаленні водню з продуктів їх диспропорціонування відбувається зворотна реакція утворення вихідних ІМС (рекомбінація) [122].

Причому, водневе диспропорціонування-рекомбінація суттєво змінює мікроструктурний стан матеріалів. В залежності від параметрів процесу (температури, тиску, часу обробки) можна отримувати матеріали з різною мікроструктурою та властивостями [96-97]. Загальна схема процесу ГДДР зображена на рис.1.11.

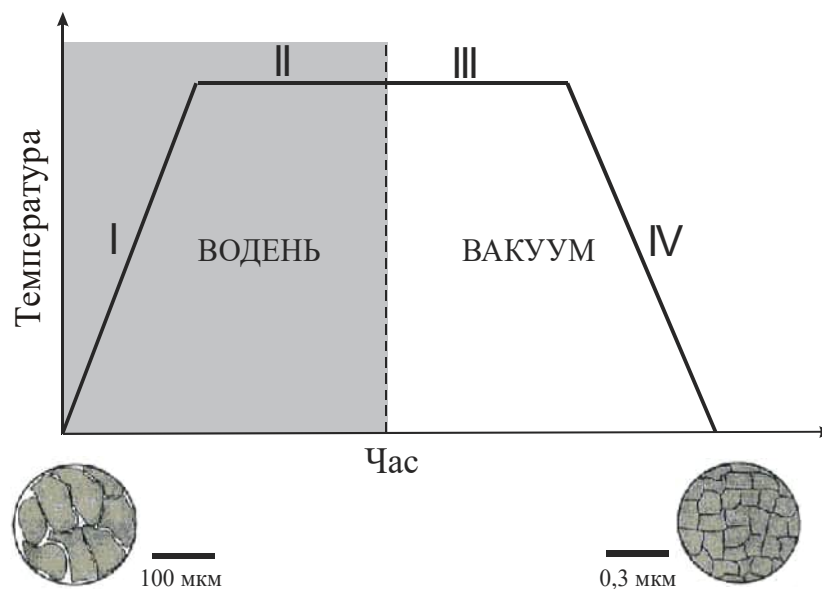


Рис. 1.11. Загальна схема процесу ГДДР обробки гідридотвірних матеріалів.

Особливий інтерес для нас становить схильність до диспропорціонування сполук на основі Цирконію з перехідними металами,

такими як Fe, Co та Ni [98-102]. Результати дослідження процесу ГДДР для сполук  $Zr_2M$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) представлено на рис. 1.12 [98]. Стабільність цих сплавів є важливою характеристикою, оскільки вони використовуються як гетери водню, а сплав  $Zr_2Fe$  використовується також як джерело тритію в установках для термоядерного синтезу. Слід відмітити двостадійність процесу ГДДР для кобальтовмісних сполук. Рентгенівські дифрактограми, отримані з продуктів ГДДР, представлені на рис. 1.13. Як видно з цього рисунка сполуки  $Zr_2M$  при нагріві у водні розкладаються на сполуку  $ZrM_2$  та гідрид цирконію складу  $ZrH_{1,8}$ . Причому схильність до диспропорціонування сполук  $Zr_2M$  ( $M=Fe,Co,Ni$ ) зростає від  $Zr_2Ni$  до  $Zr_2Fe$ .

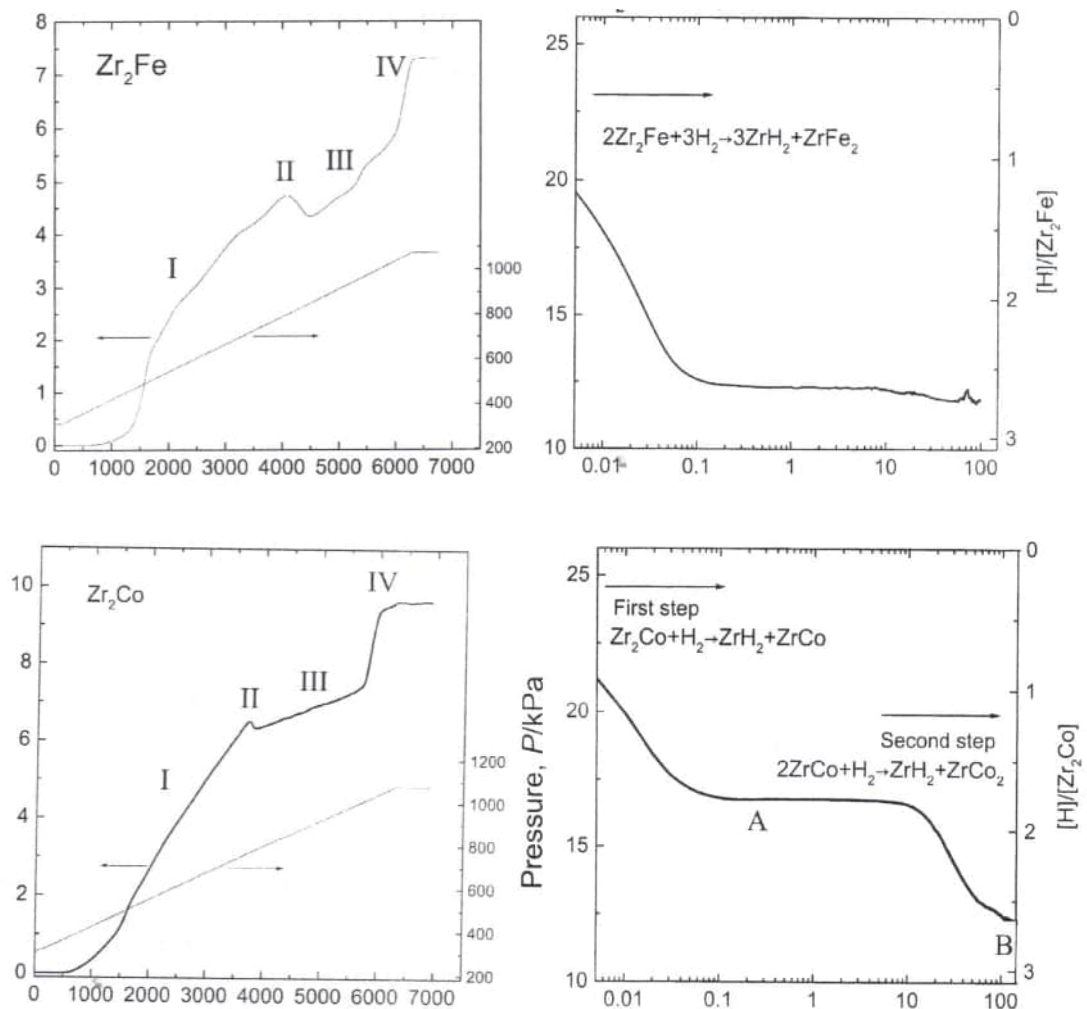


Рис. 1.12. Процес ГДДР для сполук  $Zr_2Fe$  та  $Zr_2Co$  [98].

Повний цикл ГДДР в інтерметалічних сполуках  $Zr_2Fe$  і  $Zr_4Fe_2O_{0.6}$  був успішно проведений в наступних роботах [105-107]. Виявилось, що

схильність до диспропорціонування цих сполук суттєво відрізняється. Пізніше нами дослідження процесів ГДДР були продовжені стосовно до  $\eta$ - $Zr_4Fe_2O_x$  і  $\eta$ - $(Zr_{0.6}Hf_{0.4})_2Fe$ . Зразки цих сполук нагрівали в вакуумі до 530 і 800°C (ці значення відповідають першому і другому мінімуму на кривих ДТА  $Zr_4Fe_2O_{0.6}$  в атмосфері водню [105]). Після досягнення названих температур водень ( $P_{H_2} = 1$  атм) подавали в автоклав. Зразки витримували при цих умовах близько 3 годин.

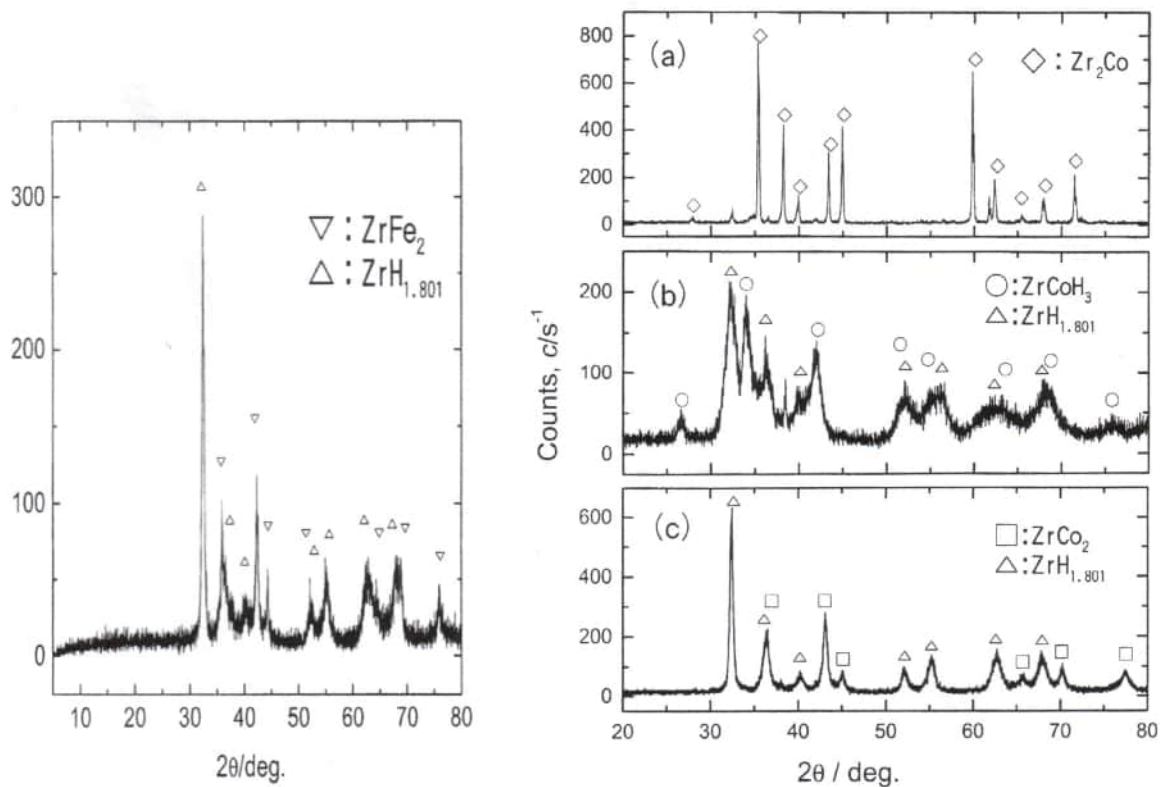


Рис. 1.13. Рентгенівські дифрактограми сполук  $Zr_2Fe$  та  $Zr_2Co$  після процесу ГДДР [99].

Наводнені зразки досліджувалися методами СЕМ і РФА. Деякі з отриманих результатів представлені на рис. 1.14-1.15. Повне диспропорціонування безкисневої  $\eta$ - $(Hf_{0.6}Zr_{0.4})_2Fe$  відбувається при обох температурах з утворенням  $\delta$ - $(Zr,Hf)H_x$ , фази Лавеса  $(Zr_{0.6}Hf_{0.4})Fe_2$ , слідів  $\eta$ -фази (530°C) і  $\epsilon$ - $(Zr,Hf)H_x$  (800°C). Збільшення вмісту Оксигену приводить до зростання стабільності сполуки  $Zr_4Fe_2O_x$  в процесах диспропорціонування. В тих самих умовах тиск водню – час тільки невелика

частина  $\eta$ -фази диспропорціонує у випадку зразка  $Zr_4Fe_2O_{0.6}$  [106, 107]. З даних РФА і мікроструктурного аналізу слідує, що для сплаву  $(Zr_{0.6}Hf_{0.4})_2Fe$  при температурі 1070 К у водні проходить розклад  $\eta$ -фази і утворення  $\lambda_2$ - $(Zr,Hf)Fe_2$  та  $\delta(\epsilon)$ - $(Zr,Hf)H_x$  фаз у вигляді добре закристалізованих продуктів диспропорціонування.

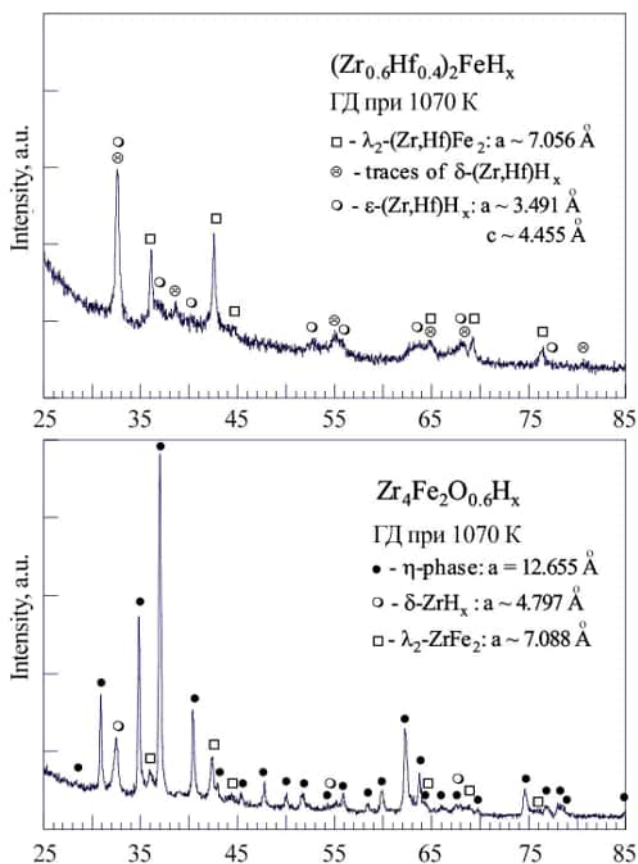


Рис.1.14. Дифрактограми (Cu-K $\alpha$ ) сполук  $\eta$ - $(Zr_{0.6}Hf_{0.4})_2Fe$  і  $\eta$ - $Zr_4Fe_2O_6$  після диспропорціонування у водні при 1070 К [70].

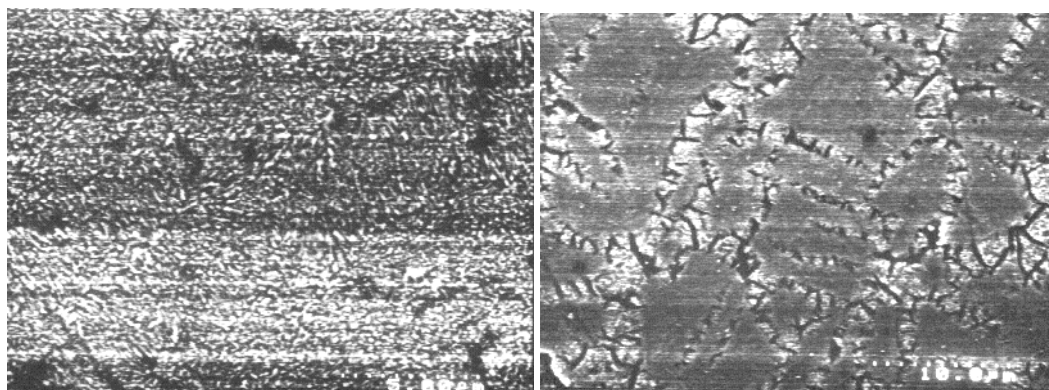


Рис.1.15. Мікроструктура зразків  $(Zr_{0.6}Hf_{0.4})_2Fe$  (а) і  $Zr_4Fe_2O_{0.6}$  (б) після диспропорціонування у водні при 1070 К [70].

У випадку  $Zr_4Fe_2O_{0.6}$ , при цій же температурі спостерігається утворення  $\lambda_2$ - $ZrFe_2$  (темна) і  $\delta$ - $ZrH_x$  (світла область) фаз вздовж границь зерен  $\eta$ -фази (сіра область) - основної складової сплаву (рис. 1.15б). І навпаки, після проведення обробки  $(Zr_{0.6}Hf_{0.4})_2Fe$  і  $Zr_4Fe_2O_{0.3}$  при низькій температурі (800 К) однорідна мікроструктура свідчила про можливість аморфізації цих диспропорціонованих сплавів.

### **1.9. Застосування гідридотвірних ІМС на основі Титану та Цирконію у воденьакumuлюючих, гетерних та електродних матеріалах**

Найкращими робочими матеріалами для використання в системах газозабезпечення та вакуумування фізико-технічного устаткування є сплави  $ZrV$  і  $Zr-V-Fe$  – основа промислових гетерів ST-707 і ST-172 [108, 109]. Вони характеризуються високими швидкостями поглинання і високою сорбційною ємністю. Крім того, гетерні матеріали на основі системи  $Zr-V$  мають менші температури активації та легше віддають водень при нагріві, ніж схожі до них сплави  $Zr-Al$ .

Сплави системи  $Zr-V-Fe$  на даний час викликають найбільше зацікавлення і є основою одного з найбільш перспективних зарубіжних промислових гетерних сплавів ST-707 для сорбції парів води, при якій не виділяється водень [110]. Покращення сорбційних властивостей сплавів  $ZrV$  і  $Zr-V-Fe$  досягається шляхом легування їх оксидами рідкісноземельних металів (РЗМ) [104, 105]. Проте фазовий склад таких матеріалів не досліджували, а причина такого покращення залишалась невизначеною.

Також проводилися дослідження воденьсорбційних характеристик сплавів на основі Титану та Цирконію, легуваних Ванадієм та Нікелем [110]. Всі вищенаведені гетерні матеріали використовуються в атомній енергетиці, високовакуумній техніці, електрофізичних приладах, де поряд із видаленням надлишкових газів вони служать джерелами водневих іонів [122].

Перші дослідження, присвячені використанню гідридів ІМС як електродів у вторинних джерелах струму, були проведені для окремих

сполук та сплавів системи  $Ti_2Ni-TiNi$  ще в 1970-х роках [112]. На сплавах цієї системи було показано принципову можливість застосування гідридів ІМС як електродних матеріалів, що можуть зворотно заряджатися шляхом електрохімічного відновлення водню та його інтеркаляції в гідридоутворюючий сплав, а також розряджатися при його десорбції та окисленні з утворенням молекул води (іонів  $OH$ ). Теоретична електрохімічна розрядна ємність сплаву  $Ti_2Ni$  становить  $\sim 500$  А·год/кг, що відповідає утворенню гідриду складу  $Ti_2NiH_{2,9}$  [120]. Але на практиці розрядна ємність була набагато нижча (160-200 А·год/кг), тобто значна частина водню в електрохімічних умовах не виділялася. Дослідження воднесорбційних сплавів системи  $Ti(Zr)-Ni$  показали, що легування сплавів  $Ti_2Ni$  цирконієм дозволяє значно покращити їх електрохімічні характеристики [113, 114].

Для покращення роботи МГ електродів на основі  $Ti_2Ni$  було вивчено вплив різних добавок на їх зарядно-розрядні властивості [113-115]. Згодом інтенсивність досліджень використання металогідридів як електродних матеріалів для хімічних джерел струму постійно зростала. Поряд зі сплавами на основі РЗМ типу  $LaNi_5$  ( $AB_5$ ) почали широко застосовувати сплави на основі титану та цирконію типу  $AB_2$  зі структурою фаз Лавеса [116]. Вони характеризуються більшою розрядною ємністю (350-400 А·год/кг), хоча їх активація дещо утруднена порівняно зі сплавами  $Ti_2Ni$  та  $LaNi_5$ . В останні роки інтенсивно досліджувалися нові класи сплавів, зокрема, сплави на основі системи  $Ti-V$  з об'ємноцентрованою кубічною структурою, ємність яких близька до сплавів типу  $AB_2$ . На сьогоднішній день пошуки ефективних сплавів-сорбентів для МГ електродів тривають і ведуться в різних напрямках.

Незважаючи на відносно високу вартість, широкого використання в якості накопичувача водню здобула сполука  $LaNi_5$ , яка легко активується з формуванням дрібних частинок, які легко поглинають і десорбують водень навіть при дуже низьких температурах [117]. Дещо дешевшим поглиначем

водню є сполука  $TiFe$ , яка поглинає дещо меншу частку водню. Останніми роками велику увагу дослідників привернули комплексні гідриди (аланати, борогідриди) та магнієві сплави з високим вмістом водню.

### 1.10. Висновки з літературного огляду

В літературному огляді представлено структурні дані по бінарних системах на основі Титану, Цирконію та Гафнію. Також представлено дані по воденьсорбційних властивостях та особливостях процесу ГДДР для кисень стабілізованих сполук зі структурою типу  $Re_3B$ ,  $Ti_2Ni$  та  $Hf_9Mo_4B$ .

Аналіз літературних даних допоміг сформулювати мета даної роботи - з'ясувати вплив легких неметалевих атомів втілення (O, S, Si) на властивості сорбції-десорбції водню стабілізованими сполуками на основі Ti, Zr, Hf та кристалічну структуру синтезованих гідридів. На основі встановлених загальних залежностей склад-структура-властивості запропонувати нові матеріали для використання як гетерів та акумуляторів водню.

Для досягнення поставленої мети передбачалось виконати наступні завдання:

- синтезувати нові гідриди інтерметалічних сполук та сплавів на основі Титану, Цирконію та Гафнію, що відносяться до структурних типів  $Re_3B$ ,  $Ti_2Ni$  та  $Hf_9Mo_4B$ ;

- дослідити кристалічну структуру гідридів (дейтеридів) методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії;

- встановити вплив легких неметалевих атомів втілення на воденьсорбційну ємність сполук та структуру їх водневої підґратки;

- встановити залежність властивостей сорбції-десорбції водню від складу та структури сполук.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Приготування досліджуваних зразків

#### 2.1.1. Синтез вихідних сплавів та інтерметалічних сполук

Для виготовлення сплавів використовували метали високої чистоти з вмістом основного компоненту не менше 0,999 масових часток. Оксиген до складу сплавів вводили у вигляді оксидів Титану, Цирконію та Гафнію, які попередньо спресовували під навантаженням  $5000 \text{ кг/см}^2$  для запобігання можливому розпиленню під час плавки. Вихідні компоненти зважували згідно розрахованих співвідношень з точністю 0,001 г. Приготовлені наважки масою 2-6 г сплавляли в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням нерозпилюваного вольфрамового електроду. Процес плавки проводили у атмосфері аргону, який попередньо очищали шляхом плавлення гетерного матеріалу (губчастий титан, сплави Ti або Zr). Порівнянням маси виплавленого зразка з масою шихти проводили контроль складу литих сплавів. Якщо при виплавці втрати не перевищували 1 % маси шихти, склад сплаву приймали ідентичним до складу шихти. У випадку більшої втрати маси зразки виготовляли повторно.

У більшості випадків сплави піддавали гомогенізації шляхом термічного відпалу у вакуумованих кварцових ампулах при температурах 873 К (близько 4 тижнів), 1073 К (близько 2 тижнів), 1273 К (50 год.) або 1473 К (5 год.). Після термічної обробки сплави загартовували у холодній воді.

#### 2.1.2. Синтез гідридів (дейтеридів) ІМС

Синтез гідридів (дейтеридів) ІМС проводили на установці для гідрування сплавів, загальний вигляд якої зображено на рисунку 2.1. Для усіх синтезованих сплавів механічно видаляли поверхневу оксидну плівку, після чого зважували їх з точністю до 0,002 г. Зразки масою 0,5...5 г поміщали в герметичний автоклав (8) з нержавіючої сталі, який вакуумували

5 год. з допомогою дифузійного насосу (4) при кімнатній температурі. Для кращого очищення поверхні зразка проводили термічну активацію до температур 573-773 К. Нагрівання здійснювали з допомогою електродіжки (9), яка безпосередньо з'єднана з програматором нагріву 33-р-01 (12), а контроль температури проводили з допомогою універсального вольтметра (11) і термопари “хромель-алюмель” (10). Після витримки при заданій температурі активації ~0,5 год. вимкнували нагрів і охолоджували автоклав холодною водою. Коли температура автоклаву, а відповідно і досліджуваного зразка, була рівна кімнатній, відповідними вентилями перекривали вакуумування і автоклав, після чого заповнювали систему газоподібним воднем чи дейтерієм до тиску  $10^5$  Па. Відкривши автоклав, слідкували за зміною тиску газу у герметичній системі. Після припинення поглинання, автоклав повторно заповнювали газом і залишали до повного насичення зразка на кілька годин.

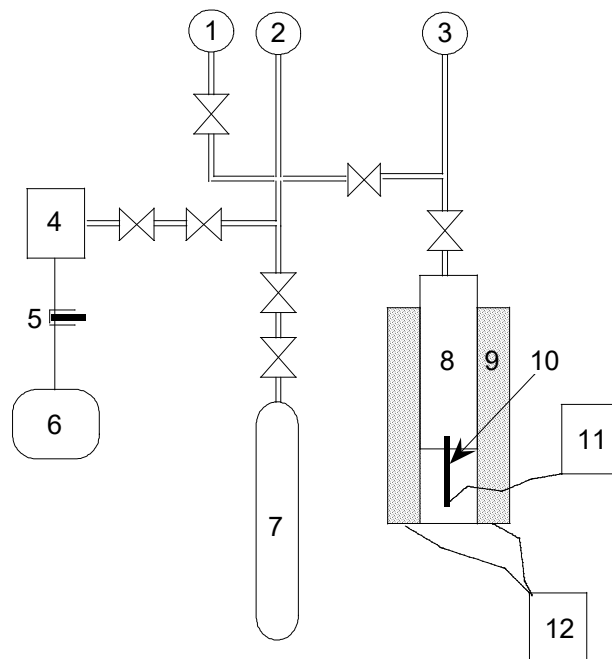


Рис. 2.1. Схема установки для гідрування сплавів: 1- вакууметр; 2 - манометр системи; 3 - манометр автоклаву; 4 - дифузійний насос НВДС-100; 5 - термопарний манометричний перетворювач ПМТ-2; 6 - іонізаційний-термопарний вакууметр ВИТ-2; 7 - акумулятор водню; 8 - автоклав; 9 - електродіжка; 10 - термопара “хромель-алюмель”; 11 - універсальний вольтметр В7-16А; 12 - програматор нагріву 33-р-01.

## 2.2. Дослідження процесів абсорбції-десорбції водню

В процесі синтезу гідридів та дейтеридів визначали параметри абсорбції водню. Концентрацію абсорбованого газу розраховували стандартним манометричним методом [123] при постійному об'ємі з використанням формули:

$$X/X_{\max} = 1 - \exp[-K_o(P - P_d) \times (\tau - \tau_i)^n], \quad (2.1)$$

де  $X$  і  $X_{\max}$  – поточна та максимальна масова концентрації водню (дейтерію) у гідриді;  $K_o$  – стала реакції гідрування;  $P$  і  $P_d$  – поточний та рівноважний тиск;  $\tau_i$  – індукційний період;  $n$  – порядок реакції. По розрахованій максимальній масовій концентрації отримували значення Н/М – відношення кількості атомів Гідрогену до кількості всіх металічних атомів на формульну одиницю. Падіння тиску газу і зростання температури зразка під час гідрування, свідчило про проходження реакції абсорбції водню з утворенням металогідридів. В результаті такої хімічної реакції для усіх досліджуваних зразків були одержані гідриди (дейтериди) у вигляді дрібнодисперсних порошків. Процес десорбції водню та стабільності гідридів вивчали методом ТДС, для чого використовували установку для диференційного термічного аналізу (ДТА), принципова схема якої представлена на рис. 2.2.

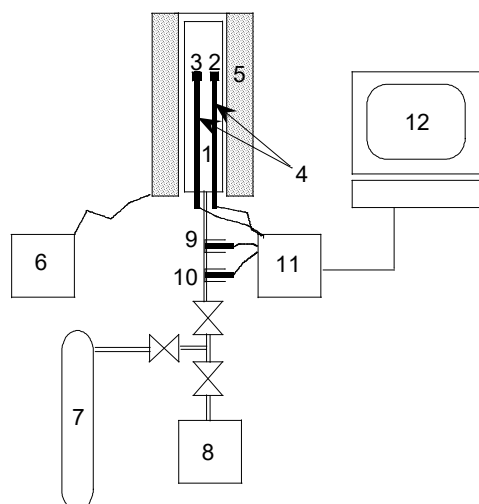


Рис. 2.2. Схема установки для ДТА: 1 - автоклав; 2, 3 - чашечки з досліджуваним зразком та еталоном; 4 - диференційна термопара; 5 - електропіч; 6 - терморегулятор; 7 - джерело живлення; 8 - вакуумна система; 9, 10 - датчики тиску; 11 - блок обробки даних; 12 - комп'ютер.

Дослідження десорбції водню проводили шляхом нагріву зразка у вакуумі з фіксацією тиску водню над ним та різниці температури по відношенні до еталону. Диференційну термопару (4) утворюють дві термопари, які введені в автоклав (1) і включені назустріч одна одній. На гарячі кінці термопар встановлюються чашечки (2) і (3) з досліджуваним зразком та еталоном. Еталон і чашечки виготовлені з немагнітної нержавіючої сталі, яка не має фазових переходів у всьому температурному інтервалі. Високої чистоти газоподібний водень подається з водневого акумулятора (7). Температура електропечі (5) регулюється терморегулятором (6), який забезпечує контрольований нагрів автоклаву з необхідною швидкістю. Вакуумування автоклаву проводиться з використанням вакуумної системи (8), яка складається з форвакуумного та дифузійного насосів. Прийом сигналів від диференційної термопари та від одного із датчиків тиску (9), (10) виконується з допомогою блоку обробки даних (11). Результати вимірювання зберігається на комп'ютері в процесі експерименту (12).

Досліджувані зразки масою 0,05-0,1 г поміщали у відповідну чашечку автоклаву, після герметизації якого вакуумували систему. У режимі динамічного вакууму ( $10^{-3} \dots 10^{-2}$  Па) проводили терморозклад гідридів, нагріваючи автоклав з швидкістю 5 К/хв. При включенні програмованого нагріву печі реєстрували параметри тиску і температури, зміна яких свідчила про протікання в автоклаві реакції дегідрування.

Процеси термодесорбції з помелених у кульовому млині сумішей досліджували з допомогою мас-спектрометра МХ-7304 в Інституті низьких температур (м. Харків, Україна). Зразок гідриду вносили в автоклав з нержавіючої сталі, вакуумували до тиску  $10^{-6}$  МПа і після цього нагрівали зі швидкістю 5 К/хв. Потік водню, що виділявся із зразка під час нагріву, реєстрували мас-спектральним аналізатором.

### 2.3. Проведення процесу ГДДР

Використовуючи установку для гідрування сплавів (рис. 2.1), проводили процес ГДДР для вибраних зразків (зокрема, для дослідження впливу ГДДР на електродні характеристики матеріалів). Гідрування відбувалось за методикою синтезу, яка описана у розділі 2.1.2. Процес диспропорціонування відбувався при витримці зразка у середовищі водню при температурі 973 К протягом 10-ти годин. Шляхом нагріву до 1023 К і витримці протягом 1-ї години проводили десорбцію, при якій відбувалась рекомбінація диспропорціонованого сплаву. Для частини зразків дослідження процесу ГДДР проводили з використанням методу водневого диференційного термічного аналізу (ВДТА). Суттєва відмінність даного методу від стандартних досліджень методом диференційного термічного аналізу полягає в можливості проведення цих досліджень у атмосфері газоподібного водню. Принципова схема установки ВДТА представлена на рис. 2.3.

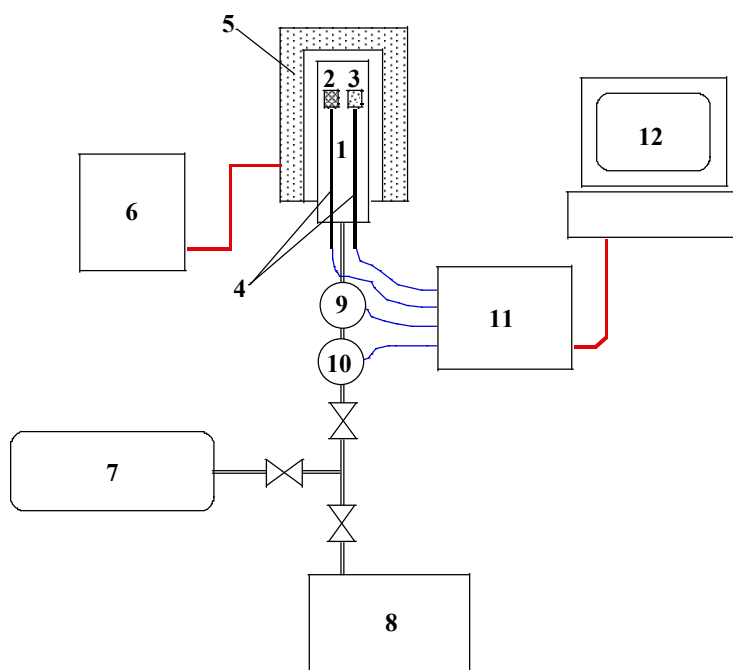


Рис. 2.3. Загальна схема установки ВДТА:

1 – автоклав; 2, 3 – чашечки зі зразком та еталоном; 4 – диференційна термопара; 5 – піч; 6 – терморегулятор; 7 – джерело водню; 8 – вакуумна система; 9, 10 – датчики тиску; 11 – блок відбору даних; 12 – комп'ютер.

В автоклав (1) через герметичні вводи введено дві термопари, одна з яких контролює температуру в автоклаві, а обидві термопари, включені назустріч одна одній утворюють диференційну термопару (4). На гарячі кінці термопар встановлюються чашечки (2, 3), виготовлені з нержавіючої сталі, з досліджуваним зразком та еталоном. В якості еталону використовували немагнітну нержавіючу сталь, яка не має фазових переходів у всьому температурному інтервалі. Водень високої чистоти подається з акумулятора водню (7). Піч (5) регулюється терморегулятором (6), який забезпечує контрольований нагрів автоклава із заданою швидкістю та витримку заданої температури. Вакуумування автоклава проводиться з використанням вакуумної системи (8), яка складається з форвакуумного та дифузійного насосів. Блок відбору даних (11) забезпечує прийом сигналів від диференційної термопари, від термопари контролю температури в автоклаві та від одного із датчиків тиску (9, 10). Інформація в поточковому режимі зберігається комп'ютером (12).

При проведенні експерименту наважку зразка (50–100 мг) поміщали в чашечку автоклаву (2), автоклав закривали, систему вакуумували, подавали газоподібний водень тиску  $\sim 0,1$  МПа, вмикали програмований нагрів печі. Про протікання реакції утворення металогідриду свідчила різка зміна  $\Delta T$  та тиску в автоклаві. Терморозклад гідридів проводили у режимі динамічного вакууму, нагріваючи автоклав з заданою швидкістю (як правило, 5 К/хв). Нагрів автоклаву розпочинали після досягнення тиску  $< 10^{-2}$  Па.

## **2.4. Фазово-структурні дослідження**

### **2.4.1. Рентгенівський фазовий та структурний аналіз**

Фазовий аналіз сплавів та їх гідридів проводили методом порошку на рентгенівських дифрактометрах ДРОН-3.0, Phillips PW 1012, Bruker D8 (Cu-K $_{\alpha}$ -випромінювання). Обчислення параметрів ґраток проводили за допомогою комплексу програм Crystal Structure Determination (CSD) [119], а розрахунок кристалічної структури повнопрофільним методом Рітвельда

використовуючи пакети програмного забезпечення General Structure Analysis System (GSAS) [120] та FullProf [121]. З метою визначення прецизійних значень періодів ґратки та координат атомів для певних зразків було проведено синхротронні порошкові рентгенографічні дослідження на дифрактометрі Phillips PW 1012 ( $\lambda = 0,050012$  нм).

#### **2.4.2. Нейтронографічні дослідження.**

Суттєвою перевагою методу дифракції нейтронів у порівнянні з дифракцією рентгеновського випромінювання є можливість реєстрації елементів з малим атомним номером. Рентгеновське випромінювання взаємодіє з електронною хмарою атома, проте, ця взаємодія є занадто слабкою для легких атомів ( $Z < 13$ ) роблячи їх майже невидимими для цього методу. Ця проблема є особливо критичною для визначення кристалографічних положень Гідрогену, який має лише один електрон.

Оскільки нейтрони розсіюються атомними ядрами, причому амплітуди розсіювання нейтронів не залежать систематичним чином від атомного номера і для більшості елементів є величиною одного порядку, це робить можливим визначення положень атомів легких елементів, зокрема Гідрогену. Через значне некогерентне розсіювання нейтронів протієм, в нейтронографічних дослідженнях замість нього використовують Дейтерій.

Дейтерій, на відміну від Протію, майже не поглинає нейтрони, що суттєво покращує співвідношення пік/фон для дейтерійвмісних зразків. Обидва ізотопи мають практично однакові атомні радіуси, крім того, до цього часу не повідомлялося про наявність будь-яких структурних відмінностей між дейтеридами та гідридами ІМС. Тому в даній роботі терміни гідриди та водень часто використовуються замість термінів дейтериди та дейтерій відповідно.

Нейтронографічні дані для дейтеридів  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{D}_y$ ,  $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{23}$  та  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16}$  були отримані на високороздільному дифрактометрі HRPT ( $\lambda = 0,1494$  нм) в Інституті Поля Шерера (Вілліген, Швейцарія).

Нейтроннографічні дані для дейтеридів  $Zr_3Ni_3O_xD_y$  були отримані на високороздільному дифрактометрі D1A ( $\lambda = 0,19114$  нм) в Інституті Лауе-Ланжавена (Гренобль, Франція). При визначенні структури ряду металогідридів використовувались прецизійні значення періодів ґратки та атомних координат отриманих з даних синхротронних ( $\lambda = 0,049868$  нм) порошкових рентгенографічних досліджень в SNBL (м.Гренобль, Франція).

Структуру дейтеридів  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$  вивчали методом нейтроннографії з використанням порошкових дифрактограм, знятих у Лабораторії нейтронних досліджень Упсальського університету (Студсвік, Швеція) на дифрактометрах NPD ( $\lambda=0,147$  нм) і R2D2 ( $\lambda=0,155$  нм). Дифрактометр NPD обладнаний 35  $He^3$  лічильниками, для вимірювання інтенсивностей в діапазоні  $2\Theta$   $1,2-137^\circ$  з кроком  $0,08^\circ$ . За одержаними даними проводили спільне уточнення кристалічної структури дейтеридів (разом з рентгенівськими даними) методом профільного аналізу Рітвельда з використанням програмних пакетів GSAS, CSD та FullProf.

Достовірною вважалася модель, для якої досягалися мінімальні значення профільного  $R_p$  і зваженого профільного  $R_{wp}$  факторів розбіжності ( $< 10\%$ ) та близьке до 1 значення критерію узгодження  $\chi^2$  [190]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)},$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2}}, \quad (2.2)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^N w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{N - P},$$

де  $y_i(obs)$  та  $y_i(calc)$  – спостережувані та розраховані інтенсивності для кожної конкретної точки дифракційного профілю;  $w_i = 1/y_i(obs)$ ;  $N$  – масив вибірки;  $P$  – кількість уточнюваних параметрів.

Координати та теплові параметри атомів уточнювались МНК в анізотропному або ізотропному наближенні. Врахування теплових коливань при визначенні структурних факторів здійснювались за формулами:

- в ізотропному наближенні:

$$\tau = \exp\left(-\frac{8\pi^2 U_{iso} \sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right),$$

де  $U_{iso}$  – параметр ізотропного теплового коливання;  $\Theta$  – кут дифракції;

$\lambda$  – довжина хвилі;

- в анізотропному наближенні:

$$\tau = \exp\left\{-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2u_{23}klb^*c^* + \dots)\right\},$$

де  $u_{ij}$  – параметри анізотропних теплових коливань;  $h, k, l$  – індекси ідбиття;  $a^*, b^*, c^*$  – параметри оберненої ґратки кристалу.

Відсутність додаткових максимумів на заключних різницевих синтезах Фур'є після уточнення координат і теплових параметрів атомів служила разом із факторами розбіжності критерієм достовірності структури.

### РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

**3.1. Синтез та кристалічна структура гідридів  $A_3B$  фаз на основі цирконію та гафнію зі структурою типу  $Re_3B$  [128-131].**

**3.1.1. Синтез та структурні дослідження гідридних матеріалів на основі кисень-стабілізованих фаз  $Zr_3NiO_x$  зі структурою типу  $Re_3B$ .**

У системах на основі цирконію фази типу  $A_3B$  зі структурою типу  $Re_3B$  можуть розчиняти кисень до стехіометрії  $A_3BO$  ( $Zr_3Fe$ ,  $Zr_3Co$ [55]) чи можуть бути стабілізовані киснем, коли дана сполука не існує у бінарній системі ( $Zr_3NiO$ ) [55,56]. Наводнювання  $Zr_3Fe(Co)$  та кристалічна структура їх дейтеридів були досліджені детально [73-75], але наводнювання кисневмісних  $Zr_3Fe(Co)O_x$  та кисень-стабілізованих сполук  $Zr_3NiO$  раніше не вивчалися. В даній роботі ми представляємо нові експериментальні результати про утворення гідридів (дейтеридів)  $Zr_3NiO_x$ : їх кристалічну структуру та воденьсорбційні властивості у залежності від вмісту кисню.

В даному розділі синтезовано ряд сплавів  $Zr_3NiO_x$  ( $x=0.2;0.4;0.6;0.8;1.0$ ), проведено їх гомогенізуючий відпал при  $800^\circ C$  і рентгенівським фазовим аналізом встановлено існування інтерметалічної фази зі структурою типу  $Re_3B$  з областю гомогенності від  $x=0.4$  до  $x=1.0$ . Спираючись на дані з літературного огляду, де автори виявили існування області гомогенності за киснем для цього типу сполук від  $x=0.2$  до  $x=1.0$ , нами показано, що сплав складу  $Zr_3NiO_{0.2}$  є багатофазним, а у зразках із вмістом кисню  $x \geq 0.4$  виявлено лише слідові кількості  $\alpha$ -Zr. Уточнення кристалічної структури сплавів  $Zr_3NiO_x$  ( $x=0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ ) проведено за допомогою комплексу програм CSD. Розрахований, теоретичний та різницевий профілі досліджених зразків наведені в Додатку А, а їх відповідні кристалографічні параметри зібрані в табл.3.1 і 3.2.

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/at.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

З представлених даних видно, що втілення кисневих атомів призводить до незначного зменшення ( $\sim 0.2\%$ ) об'єму елементарної комірки вихідної фази  $Zr_3NiO_x$ . Їх уточнення підтверджує заповнення октаедричних пустот 4a кисневими атомами і показує значення вмісту кисню, які є близькими до значень розрахованих за вмістом оксиду цирконію, що додавався в зразки при плавлі (див. табл.1.2).

Для однофазних зразків  $Zr_3NiO_x$  ( $x=0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ ) досліджено їх воденьсорбційні властивості та кристалічну структуру одержаних гідридів. Всі гідриди належать до структурного типу  $Re_3V$  – аналогічно до вихідних сполук. Їх відповідні кристалографічні параметри зібрані в табл.1.1.

Таблиця 3.2

Кристалографічні дані для вихідних сполук  $Zr_3NiO_x$  ( $x=0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ )

Просторова група: *Стст.* Параметри ґратки наведені в Табл. 3.1.

Довжина хвилі випромінювання : 1.54178 Å (Cu)

Сполука	Атоми	$x$	$y$	$z$	$U_{iso} \times 10^2$	Заповнення
$Zr_3NiO_{0.4}$	Zr1 в 4c	0	0.9294(4)	$\frac{1}{4}$	1.00(4)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3645(3)	0.5560(3)	1.08(3)	1.000
	Ni в 4c	0	0.2383(7)	$\frac{1}{4}$	1.27(4)	1.000
	O в 4a	0	0	0	1.00	0.38(4)
$R_i=5.73; R_p=12.79; R_{wp}=15.21$						
$Zr_3NiO_{0.6}$	Zr1 в 4c	0	0.9321(5)	$\frac{1}{4}$	1.20(7)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3651(3)	0.5586(4)	0.94(6)	1.000
	Ni в 4c	0	0.2416(8)	$\frac{1}{4}$	1.25(8)	1.000
	O в 4a	0	0	0	1.00*	0.51(5)
$R_i=5.59; R_p=13.80; R_{wp}=15.02$						
$Zr_3NiO_{0.8}$	Zr1 в 4c	0	0.9343(5)	$\frac{1}{4}$	1.1(2)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3649(4)	0.5584(4)	0.97(11)	1.000
	Ni в 4c	0	0.2460(9)	$\frac{1}{4}$	1.2(2)	1.000
	O в 4a	0	0	0	1.00*	0.79(6)
$R_i=5.46; R_p=13.83; R_{wp}=14.56$						
$Zr_3NiO_{1.0}$	Zr1 в 4c	0	0.9363(7)	$\frac{1}{4}$	1.20(9)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3645(5)	0.5588(6)	1.18(8)	1.000
	Ni в 4c	0	0.2489(13)	$\frac{1}{4}$	1.84(9)	1.000
	O в 4a	0	0	0	1.00*	1.17(8)
$R_i=7.33; R_p=19.84; R_{wp}=16.25$						

- - фіксовані параметри

Для насичених гідридів значення індукованого воднем розширення елементарної комірки зростає відповідно із збільшенням вмісту Оксигену в той час як вміст Гідрогену зменшується. Кристалографічні та воденьсорбційні характеристики сплавів  $Zr_3NiO_x$  залежно від вмісту кисню представлені на рис.1.2 і демонструють цю зворотню тенденцію.

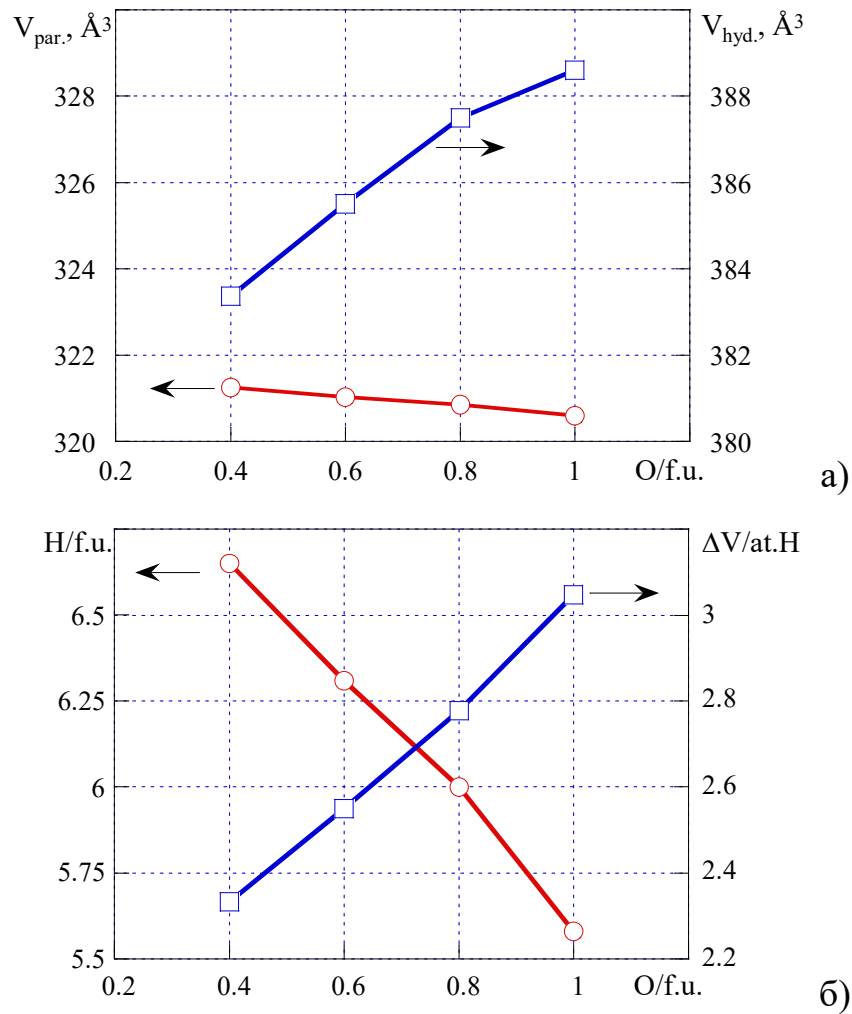


Рис. 3.2. Кристалографічні та воденьсорбційні характеристики фаз  $Zr_3NiO_x$  залежно від вмісту Оксигену: а) об'єми елементарних комірок вихідних фаз та їх гідридів; б) воденьсорбційна ємність (Н/ф.о.) та індуковане воднем питоме розширення елементарної комірки.

Раніше було запропоновано оцінювати параметри стиснення кристалічної ґратки для вихідних сполук ( $\Delta_{R-T} = (d_{R-T} - D_{R,T})/D_{R,T}$ , де  $d_{R-T}$  – міжатомна відстань і  $D_{R,T}$  – сума відповідних атомних радіусів) в залежності від воденьсорбційної ємності,  $\Delta H$  і утворення  $P_{eq.H_2}$  гідриду. Було доведено, що зростання “стиснення” кристалічної ґратки для ряду ізоструктурних сполук пов’язане зі зменшенням “деформованості” ґратки, що підтверджує зменшення їх воденьсорбційної ємності. Було також запропоновано зображати гідридну поведінку будь-яких інтерметалічних сполук використовуючи правило зворотньої ємності, яке стверджує можливість зменшення стійкості кристалічної ґратки інтерметалічних сполук від

абсорбції водню. В цій роботі відображено протилежну тенденцію: воденьсорбційна ємність зменшується зі зростанням вмісту кисню, але “деформованість” кристалічної ґратки сполук  $Zr_3NiO_x$  істотно зростає. Цей феноменон буде додатково вивчатися використовуючи термодинамічні розрахунки та розрахунки електронної структури.

### 3.1.2. Нейтронографічні та рентгенівські дослідження структури дейтеридів $Zr_3NiO_xD_y$ .

Було приготовано однофазні зразки складу  $Zr_3NiO_{0.4}$ ,  $Zr_3NiO_{0.6}$ ,  $Zr_3NiO_{0.8}$  та  $Zr_3NiO_{1.0}$  (маса ~6 г) для проведення нейтронографічного експерименту. Відповідні рентгенівські та нейтронівські дифрактограми (розрахункова, теоретична та різницева) для синтезованих дейтеридів  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$ ,  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$ ,  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  і  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  представлені на Рис. 3.3а-б, 3.4а-б, 3.5 та 3.6, відповідно. Кристалічну структуру вихідних сполук та відповідних дейтеридів уточнювали використовуючи пакети програм CSD і GSAS.

Уточнені кристалографічні параметри для дейтеридів  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$ ,  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$ ,  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  і  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  наведені в Табл.3.3. Кристалічна структура сполуки  $Zr_3NiO$  представлена на Рис.3.7, де зверху вказані і помічені поліедри та октаедри  $Zr_1_2Zr_2_4$  (позиції Оксигену).

Прецизійними розрахунками показано розщеплення “D2 позиції” на D2 та D5 позиції. Два цих поліедри, а також D2 та D5 позиції та геометричний центр пустоти “i” показані на рис.1.8. Представлені розрахунки на цьому рисунку показують ці D2 позиції в центрах пустот, які характеризуються віддалями 1.81-1.82 Å і є коротшими за блокуючу відстань (2 Å) для атомів D. Розщеплення “D2 позиції” на D2 та D5 позиції в цій пустоті результати переміщення самоблокування для цих атомів.

Порівняння кристалографічних даних цього дослідження з даними для безкисневого дейтериду  $Zr_3FeD_{6.7}$  [73] показують, що D1-D4 позиції є ті самі.

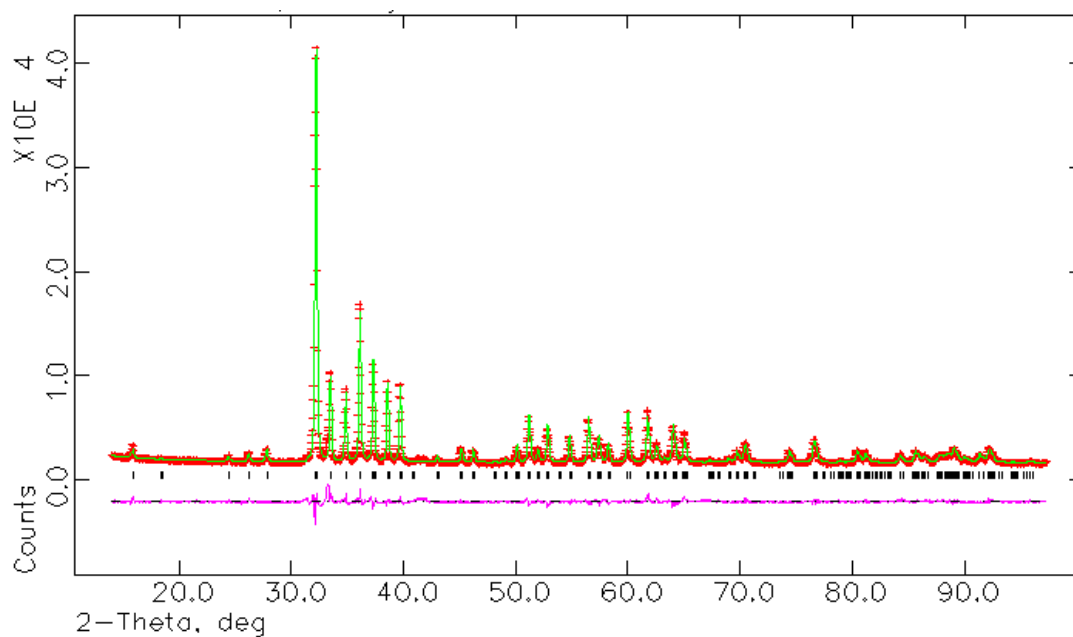


Рис. 3.3а. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) рентгенівські профілі дейтериду  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$ .

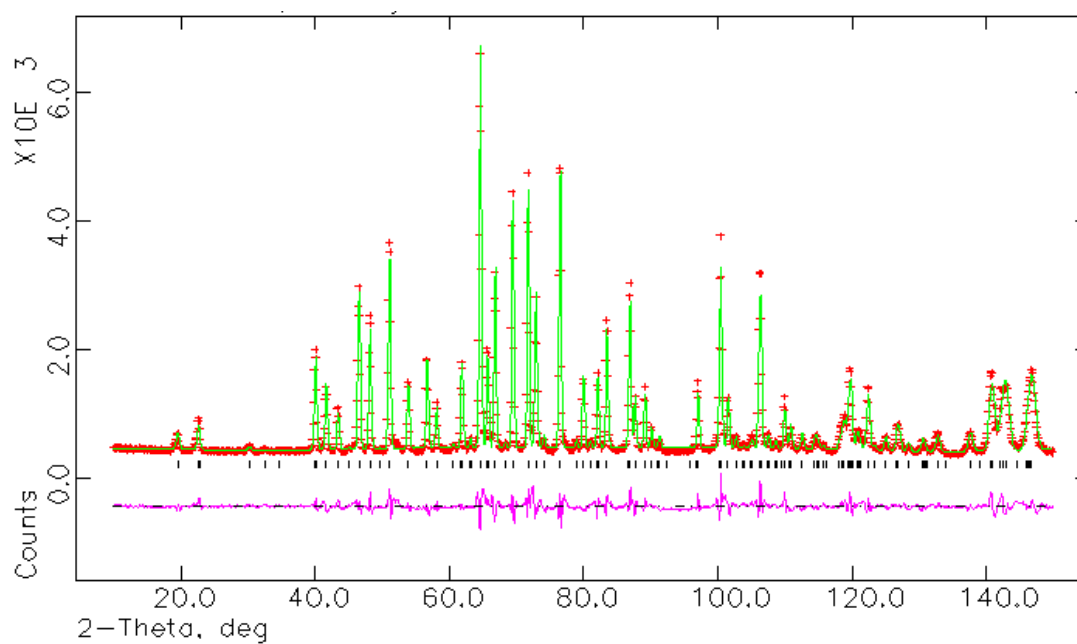


Рис. 3.3б. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) нейтронівські профілі дейтериду  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$ .

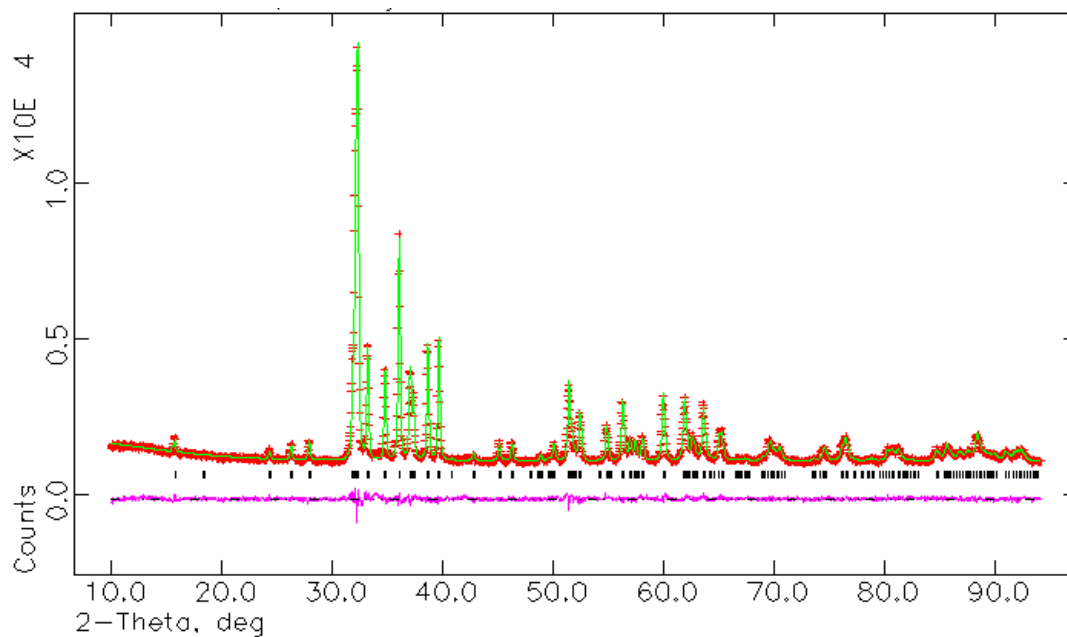


Рис. 3.4а. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) рентгенівські профілі дейтериду  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$ .

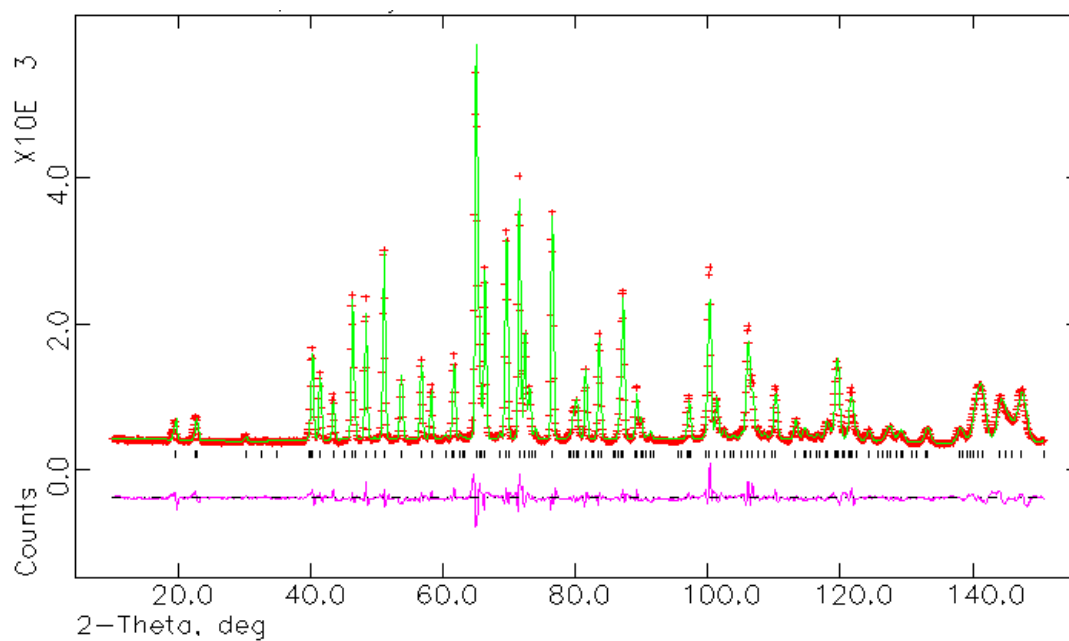


Рис. 3.4б. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) нейтронівські профілі дейтериду  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$ .

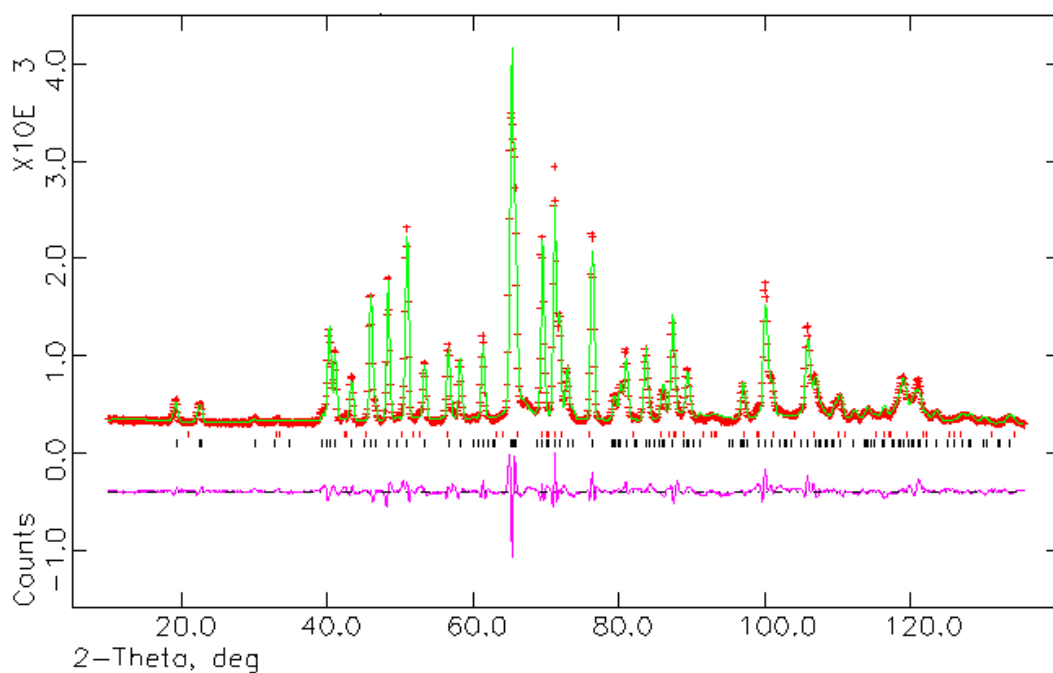


Рис. 3.5. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) нейтронівські профілі дейтериду  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$ .

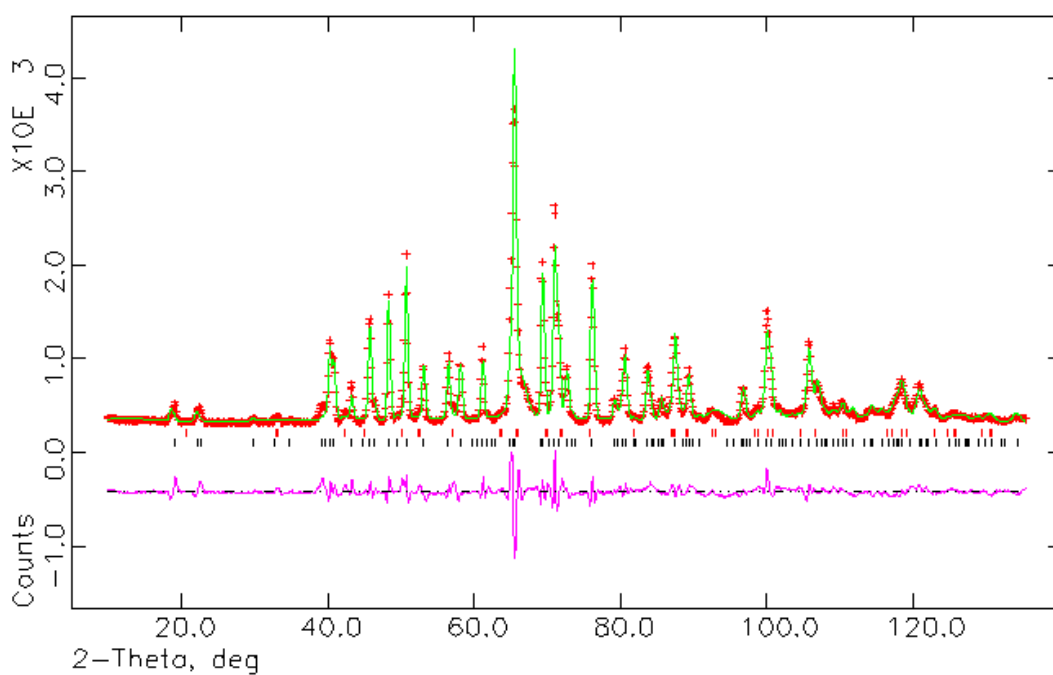


Рис. 3.6. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) нейтронівські профілі дейтериду  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$ .

Таблиця 3.3а. Кристалографічні дані для дейтеридів  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$  і  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$  в результаті спільного уточнення по рентгенівських та нейтронівських дифрактограмах.

		$Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$					$Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$					
Просторова група		<i>Cmcm</i> (No.63)					<i>Cmcm</i> (No.63)					
<i>a</i> (Å)		3.56647(8)					3.55153(5)					
<i>b</i> (Å)		11.13389(24)					11.22917(15)					
<i>c</i> (Å)		9.61969(21)					9.62118(14)					
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )		381.985(15)					383.700(9)					
Довжина хвилі		1.5406 Å (Cu) і 1,9114 Å (neutron)					1.5406 Å (Cu) і 1,9114 Å (neutron)					
Досліджувана сполука		$Zr_4NiO_{0.63}D_{6.04}$					$Zr_3NiO_{0.88}D_{5.68}$					
Атоми	Пустоти	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso} \times 10^2$	<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso} \times 10^2$	<i>G</i>	
Zr1 в 4 <i>c</i>		0	0.9252(2)	¼	1.40(6)	1.000	0	0.9231(1)	¼	1.57(4)	1.000	
Zr2 в 8 <i>f</i>		0	0.3594(1)	0.5538(1)	1.32(4)	1.000	0	0.3595(1)	0.5528(1)	1.04(3)	1.000	
Ni в 4 <i>c</i>		0	0.2273(2)	¼	1.91(7)	1.000	0	0.2266(2)	¼	2.17(6)	1.000	
O в 4 <i>a</i>	<i>O</i> , Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub>	0	0	0	2.40(7)	0.000(8)	0	0	0	2.27(5)	0.001(9)	
D1 в 4 <i>c</i>	<i>TB</i> , Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	0	0.7264(6)	¼	2.40(7)	0.845(17)	0	0.7261(4)	¼	2.27(5)	0.936(15)	
O1 в 4 <i>c</i>		0	0.7264(6)	¼	2.40(7)	0.155(17)	0	0.7261(4)	¼	2.27(5)	0.064(15)	
D2 в 8 <i>f</i>	<i>T</i> , Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Fe	0	0.9035(26)	0.6506(22)	2.40(7)	0.632(93)	0	0.9043(8)	0.6543(8)	2.27(5)	0.613(16)	
D3 в 8 <i>f</i>	<i>T</i> , Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Fe	0	0.1722(4)	0.9461(5)	2.40(7)	0.996(12)	0	0.1730(3)	0.9466(3)	2.27(5)	0.931(10)	
O3 в 8 <i>f</i>		0	0.1722(4)	0.9461(5)	2.40(7)	0.0001	0	0.1730(3)	0.9466(3)	2.27(5)	0.069(10)	
D4 в 8 <i>f</i>	<i>T</i> , Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Fe	0	0.4627(5)	0.3735(5)	2.40(7)	0.765(13)	0	0.4667(3)	0.3739(4)	2.27(5)	0.659(11)	
O4 в 8 <i>f</i>		0	0.4627(5)	0.3735(5)	2.40(7)	0.235(13)	0	0.4667(3)	0.3739(4)	2.27(5)	0.341(11)	
D5 в 8 <i>f</i>	<i>T</i> , Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Fe	0	0.935(9)	0.629(7)	2.40(7)	0.203(93)	0	0.945(3)	0.613(3)	2.27(5)	0.169(14)	
Рентгенівські дані Нейтронівські дані Підсумок		R <sub>p</sub> (%)			R <sub>wp</sub> (%)			R <sub>p</sub> (%)			R <sub>wp</sub> (%)	
		3.28			4.85			2.70			3.45	
		5.37			7.15			4.37			5.91	
		3.47			5.10			2.91			3.85	
$\chi^2$		5.097					1.855					

Таблиця 3.3б. Кристалографічні дані для дейтеридів  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  і  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  в результаті уточнення по рентгенівських та нейтронівських дифрактограмах.

		$Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$ *					$Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$ **					
Просторова група		<i>Cmcm</i> (No.63)					<i>Cmcm</i> (No.63)					
a (Å)		3.5360(1)					3.5201(2)					
b (Å)		11.3149(5)					11.3502(9)					
c (Å)		9.6374(4)					9.6501(6)					
V (Å <sup>3</sup> )		385.58(5)					385.56(8)					
Довжина хвилі		1,9114 Å (neutron)					1,9114 Å (neutron)					
Досліджувана сполука		$Zr_3Ni(D,O)_{6.07}$					$Zr_3Ni(D,O)_{5.64}$					
структурного типу $Re_3B$												
Атоми	Пустоти	x	y	z	$U_{iso} \times 10^2$	G	x	y	z	$U_{iso} \times 10^2$	G	
Zr1 в 4c		0	0.9200(5)	¼	2.13(5)	1.000	0	0.9202(7)	¼	1.92(3)	1.000	
Zr2 в 8f		0	0.3581(4)	0.5553(5)	1.91(4)	1.000	0	0.3615(5)	0.5567(6)	1.39(2)	1.000	
Ni в 4c		0	0.2230(4)	¼	2.55(6)	1.000	0	0.2218(6)	¼	2.80(7)	1.000	
O в 4a	O, Zr1 <sub>2</sub> Zr2 <sub>4</sub>	0	0	0	2.00(5)	0.000(9)	0	0	0	2.00(5)	0.000(11)	
D1 в 4c	TB, Zr1Zr2 <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	0	0.7281(6)	¼	1.05(4)	0.845(17)	0	0.7266(10)	¼	2.00(4)	0.781(15)	
D2 в 8f	T, Zr1Zr2 <sub>2</sub> Fe	0	0.9059(15)	0.6726(15)	4.98(7)	0.632(93)	0	0.9127(15)	0.6570(15)	2.31(5)	0.483(16)	
D3 в 8f	T, Zr1Zr2 <sub>3</sub>	0	0.1717(4)	0.9499(5)	2.38(4)	0.996(12)	0	0.1746(6)	0.9509(7)	2.13(5)	0.925(12)	
D4 в 8f	T, Zr1 <sub>2</sub> Zr2 <sub>2</sub>	0	0.4644(5)	0.3753(5)	2.88(7)	0.765(13)	0	0.4643(8)	0.3754(7)	2.39(6)	0.852(13)	
D5 в 8f	T, Zr1Zr2 <sub>2</sub> Fe	0	0.0779(12)	0.1291(14)	1.81(4)	0.203(93)	0	0.051(5)	0.100(4)	2.90(7)	0.167(16)	
Нейтронівські дані		R <sub>p</sub> (%)			R <sub>wp</sub> (%)			R <sub>p</sub> (%)			R <sub>wp</sub> (%)	
		4.87			6.45			6.17			8.02	
$\chi^2$		2.216					3.454					

\*  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  – додаткова фаза (4.9 wt.%):  $ZrNiD_3$ , a = 3.496(4), b = 10.49(4), c = 4.364(17) Å;

\*\*  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.58}$  – додаткова фаза (8.42 wt.%):  $ZrNiD_3$ , a = 3.4975(23), b = 10.51(2), c = 4.311(8) Å.

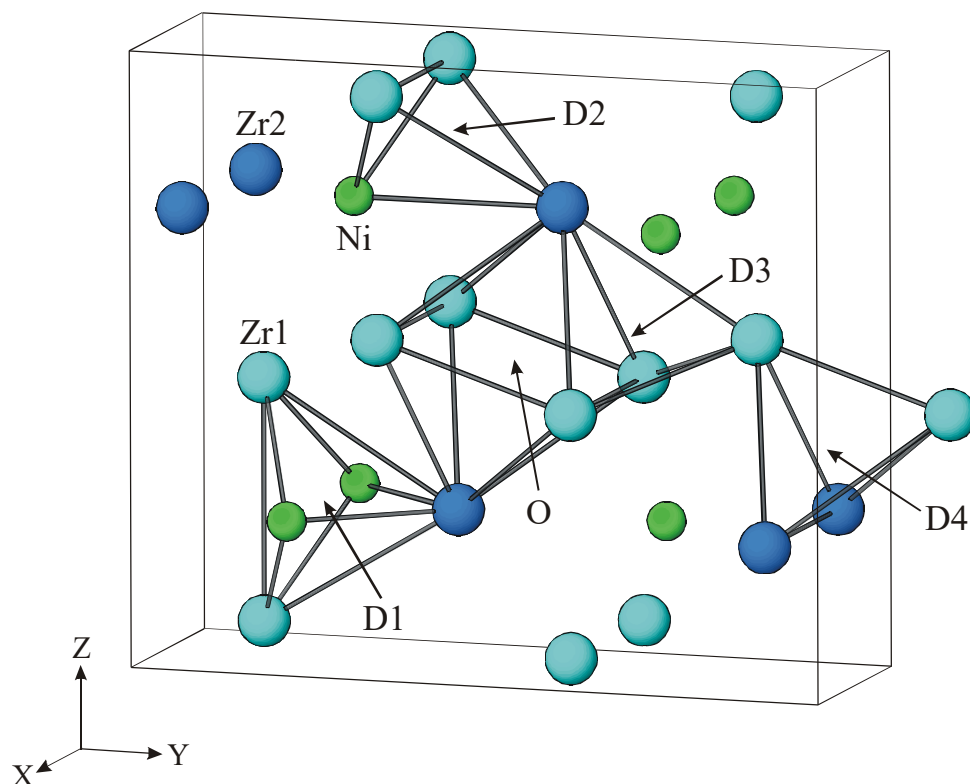
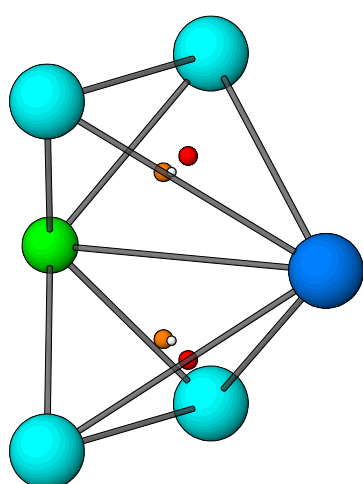


Рис.3.7. Кристалічна структура  $Zr_3NiO_xDy$ . Помічені пустоти: октаедрична ( $Zr_4Zr_2 - O$ ), біпірамідальна ( $Zr_2Zr_2Ni_2 - D1$ ) та тетраедричні ( $Zr_1Zr_2Ni - D2$ ;  $Zr_1_3Zr_2 - D3$ ;  $Zr_1_2Zr_2 - D4$ ).



$$i - 0, 0.0936, 0.1552; r_i = 0.50 \text{ \AA}$$

$$i-i = 1.82 \text{ \AA}$$

$$D2-D2 = 1.81 \text{ \AA}$$

$$D2-D5 = 0.36 \text{ \AA}$$

$$D2-D5 = 2.03 \text{ \AA}$$

$$D5-D5 = 2.21 \text{ \AA}$$

Зсув для центру пустоти:

$$i-D2 = 0.10 \text{ \AA}$$

$$i-D5 = 0.28 \text{ \AA}$$

Рис. 3.8. Фрагмент кристалічної структури  $Zr_3NiO_xDy$ . D2 тетраедричні пустоти ( $Zr_1Zr_2Ni$ ) разом з відміченими D2 і D5 позиціями.  $i$  – геометричний центр цієї пустоти. Відповідні віддалі між цими позиціями показані поруч.

Присутність атомів Оксигену в металічній матриці стабілізованих сполук  $Zr_3NiO_x$  істотно не впливає на розподіл атомів дейтерію в кристалічній ґратці. Але одержані кристалографіні дані для дейтеридів  $Zr_3NiO_xD_y$  показують, що гідрування цих сполук супроводжується перерозподілом Оксигену. Уточнення кристалічної структури дейтеридів  $Zr_3NiO_xD_y$  продемонструвало відсутність атомів Оксигену в октаедричних пустотах. За результатами спільного уточнення кристалічної структури дейтеридів  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.58}$ ,  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$ ,  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  і  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  по рентгенівських та нейтронівських даних показано також практично повне заповнення октаедричних пустот і часткове заповнення (разом з атомами Дейтерію) D4, D1 і D3 позицій. Таким чином входження атомів Гідрогену в кристалічну ґратку спричиняє переміщення атомів Оксигену з октаедричних пустот  $Zr_{14}Zr_{22}$  ( $r=8.3$  Å в насиченому дейтериді) до тетраедричних та тригонально біпірамідальних. Обчислені радіуси пустот (D4 – 0.54 Å, D1 – 0.53 Å, D3 – 0.51 Å) підтверджують те, що втілені в ці позиції атоми кисню в більшій мірі розширюють елементарну комірку дейтеридів.

Для зразка складу  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.31}$  провели десорбцію дейтерію при 700°C протягом 1.5 год. Одержані експериментальний, розрахований та різницевий рентгенівські профілі зразка  $Zr_3NiO_6$  після десорбції дейтерію представлені на рис.3.9.

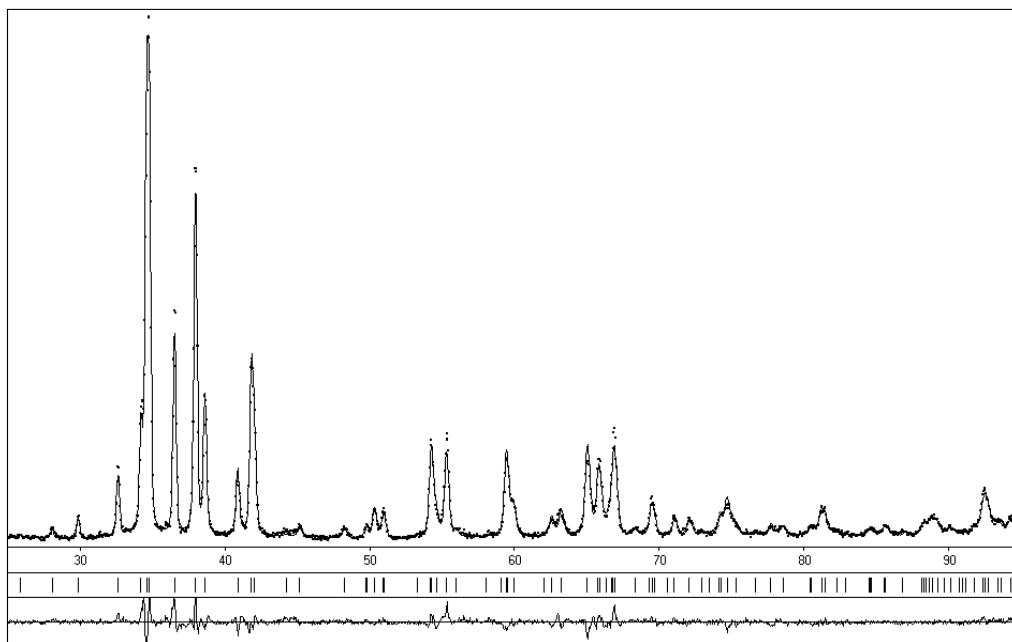


Рис.3.9. Експериментальний (—), розрахований (---) та різницевий (внизу) рентгенівські профілі зразка  $Zr_3NiO_6$  після десорбції дейтерію.

Таблиця 3.4

Кристалографічні дані сплаву  $Zr_3NiO_{0.6}$  після десорбції дейтерію.

Просторова група:  $C_{2v}$

$a = 3.3190(1)$ ,  $b = 10.9703(5)$ ,  $c = 8.8198(4)$  Å,  $V = 321.13(4)$  Å<sup>3</sup>

Обчислена густина ( $g/cm^3$ ): 7.091(1)

Довжина хвилі випромінювання: 1.54185 Å (Cu)

$R_{(Bragg)} = 0.0535$ ,  $R_{(prof)}^a = 0.1186$ ,  $R_{(wp)}^a = 0.1250$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$V(Å^2)$	ПСТ	Заповнення (%)
Zr1	0	0.3649(2)	0.5590(2)	1.39(6)	8f	100
Zr2	0	0.9332(3)	¼	1.48(8)	4c	100
Ni1	0	0.2428(5)	¼	1.82(14)	4c	100
O1	0	0	0	1.800 <sup>b</sup>	4a	65(4)

За результатами уточнення кристалічної структури сплаву  $Zr_3NiO_{0.6}$  після десорбції дейтерію (див. табл. 3.4) показано повне повернення атомів кисню у вихідні позиції. Приведені дослідження заперечують можливість часткового його відновлення та утворення води під час абсорбції/ десорбції водню для даного класу оксигенвмісних сполук.

### 3.1.3. Воденьсорбційні властивості сполук $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$ та кристалічна структура їх гідридів

Показно, що введення Оксигену в структуру  $\text{Zr}_3\text{NiO}_x$  збільшує стійкість до диспропорціонування цих сполук та суттєво впливає на їх воденьсорбційні властивості. В даному розділі встановлено область гомогенності за Оксигеном для ізоструктурних фаз  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$ , також досліджено вплив Оксигену на їх воденьсорбційні властивості та спричинені зміни кристалічної структури в процесі гідрування.

Рентгенівським фазовим аналізом встановлено, що фаза зі структурою типу  $\text{Re}_3\text{V}$  присутня у всіх синтезованих зразках  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$ , а область гомогенності за киснем становить  $x=0.4\div 1.0$ . Зразки сплавів наводнювали при кімнатній температурі та тиску після попередньої активації у вакуумі при температурі 700-750 К. Розраховані значення воденьсорбційної ємності наведено в табл. 3.5. Там же приведено кристалографічні параметри вихідних сполук та їхніх гідридів, розрахованих з рентгенівських дифрактограм за допомогою програми FullProf.

Таблиця 3.5

Кристалографічні параметри вихідних фаз  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$  і їхніх гідридів

Склад	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta V/\text{ат. H}$ , Å <sup>3</sup>	H/M
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}$	3.28003(4)	10.8698(1)	8.6894(1)	309.804(6)		
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}\text{H}_{5.18}$	3.44556(6)	11.2208(2)	9.5009(2)	367.32(1)	2.776	1.295
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{0.8}$	3.27928(3)	10.856(1)	8.6935(7)	309.761(5)		
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{0.8}\text{H}_{5.31}$	3.44761(7)	11.2187(2)	9.5086(2)	367.77(1)	2.731	1.328
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{0.6}$	3.27416(4)	10.8644(1)	8.7095(1)	309.810(6)		
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{0.6}\text{H}_{5.60}$	3.4590(1)	11.1726(3)	9.5094(2)	367.50(2)	2.575	1.400
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{0.4}$	3.26014(6)	10.8627(2)	8.7482(2)	309.81(1)		
$\text{Hf}_3\text{NiO}_{0.4}\text{H}_{5.91}$	3.5073(4)	11.068(1)	9.501(1)	368.82(7)	2.496	1.478

Аналіз рентгенівських дифракційних профілів цих сплавів засвідчив наявність у складі сплавів незначних домішок Hf, оксиду  $\text{HfO}_2$  та кисень-

стабілізованої фази  $\text{Hf}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$  зі структурою типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Зміна параметрів ґратки зі зміною вмісту кисню підтверджує існування для фаз  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$  широкої області гомогенності за киснем від  $x=0.4$  до  $x=1.0$ . У гідридах розширення об'єму металічної матриці, яке віднесене до одного атому Гідрогену, дещо зростає зі збільшенням вмісту кисню від  $\Delta V/\text{ат.Н}=2.496 \text{ \AA}^3$  для  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{0.4}$  до  $2.776 \text{ \AA}^3$  для  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}$ . Ця тенденція та зміна воденьсорбційної ємності від вмісту кисню для  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$  добре узгоджуються з відповідними залежностями для ізоstrukturних сполук  $\text{Zr}_3\text{MO}_x$ , де  $M=\text{Fe,Co,Ni}$  (рис.3.10).

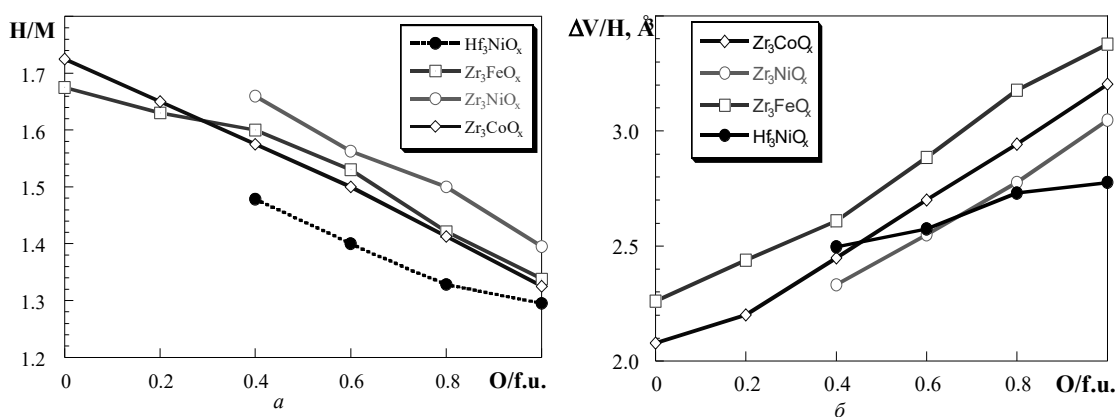


Рис. 3.10. Залежність воденьсорбційної ємності сполук  $\text{Zr}_3\text{MO}_x$  та  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$  (а) та розширення елементарної комірки при гідрування (б) від вмісту кисню.

Уточнення структури гідридів  $\text{Zr}_3\text{NiO}_x$  дало змогу виявити перерозподіл атомів Оксигену в процесі гідрування. Таке явище перерозподілу також може бути причиною суттєвого зростання питомого об'ємного розширення ( $\Delta V/H$ ) зі зростанням вмісту Оксигену. Уточнення структури всіх гідридних фаз  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x\text{H}_y$  повнопрофільним методом Рітвельда засвідчило, що гідрування цих сполук також супроводжується переходом атомів Оксигену з октаедричних пустот в одну з наявних у структурі тетраедричних пустот  $\text{Hf}_4$  (положення  $\text{O}_2$ ). Проте, частина атомів Оксигену залишається в окта-пустотах  $\text{Hf}_6$  (положення  $\text{O}_1$ ). Цей експериментальний факт може служити поясненням того, що тенденція зростання питомого об'ємного розширення ( $\Delta V/H$ ) зі зростанням вмісту

Оксигену для гідридних фаз  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x\text{H}_y$  проявляється дещо слабше (див. рис. 1.10).

Дифракційні профілі вихідної сполуки  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}$  та насиченого гідриду  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}\text{H}_{5.18}$  показано на рис. 3.11 та 3.12, а відповідні кристалографічні параметри наведено в табл. 3.6 та 3.7.

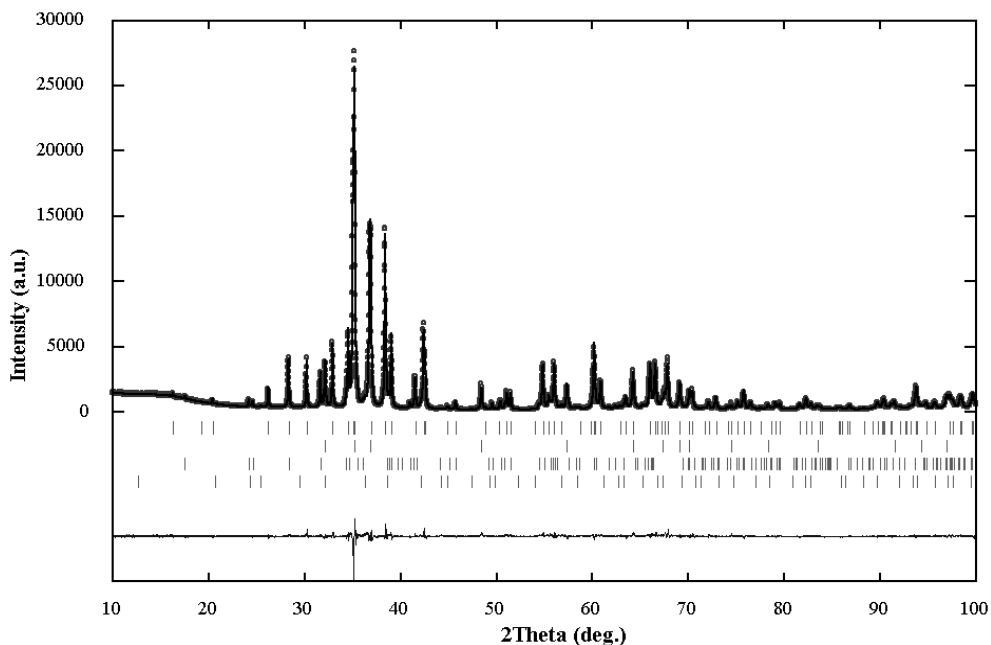


Рис. 3.11. Експериментальний (°), розрахований (—) та різницевий (внизу) рентгенівські дифракційні профілі сплаву  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}$  ( $R_p=8.23\%$ ,  $R_{wp}=9.43\%$ ).

Показані положення брегівських відбиттів (згори вниз):  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}$  ( $R_B=3.70\%$ ) та домішок Hf,  $\text{HfO}_2$  і  $\text{Hf}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ .

Таблиця 3.6

Параметри атомів у кристалічній структурі сполуки  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B ( $\text{\AA}^2$ )	<b>G</b>
Hf1	8(f)	0	0.36419(6)	0.55850(7)	0.22(2)	1.0(—)
Hf2	4(c)	0	0.93419(9)	¼	0.31(3)	1.0(—)
Ni1	4(c)	0	0.2414(3)	¼	0.70(8)	1.0(—)
O1	4(a)	0	0	0	1.8(1)	0.82(2)

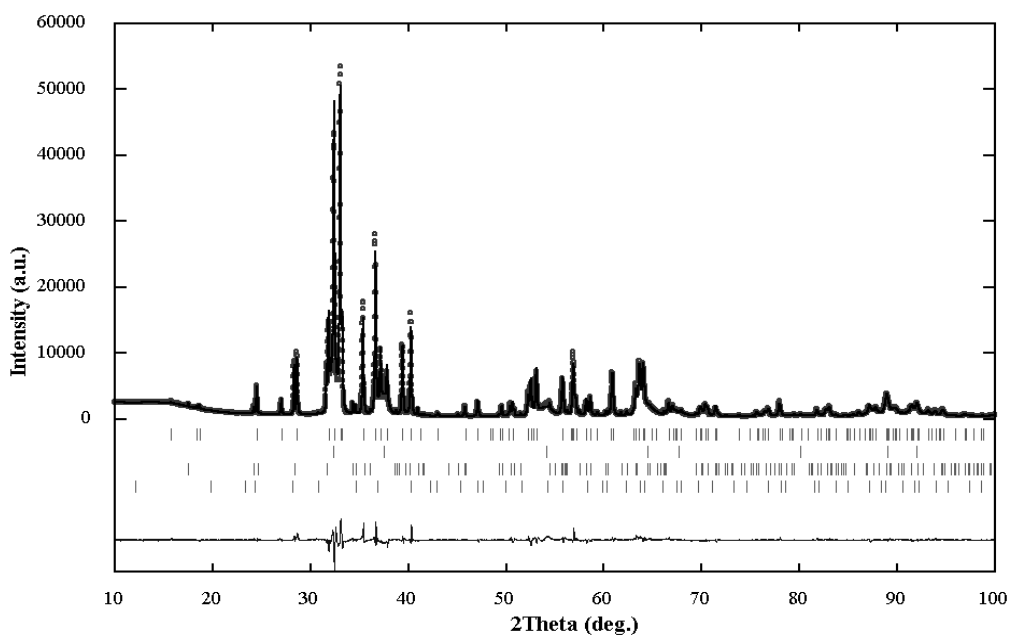


Рис. 3.12. Експериментальний (°), розрахований (—) та різницевий (внизу) рентгенівські дифракційні профілі наводненого сплаву  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}$  ( $R_p=8.98\%$ ,  $R_{wp}=9.90\%$ ). Показані положення брегівських відбиттів (згори вниз):

$\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}\text{H}_{5.18}$  ( $R_B=4.33\%$ ) та домішок  $\text{HfH}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  і  $\text{Hf}_4\text{Ni}_2\text{O}_x\text{H}_y$ .

Таблиця 3.7

Параметри атомів у кристалічній структурі гідриду  $\text{Hf}_3\text{NiO}_{1.0}\text{H}_{5.18}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B ( $\text{\AA}^2$ )	G
Hf1	8(f)	0	0.35930(7)	0.55531(7)	0.56(2)	1.0(—)
Hf2	4(c)	0	0.9218(1)	¼	0.77(3)	1.0(—)
Ni1	4(c)	0	0.2297(3)	¼	1.49(8)	1.0(—)
O1	4(a)	0	0	0	1.8(—)	0.13(2)
O2	8(f)	0	0.482(2)	0.381(2)	1.8(1)	0.49(2)

Визначена об'ємно-манометричним методом воденьсорбційна ємність фаз  $\text{Hf}_3\text{NiO}_x$  дещо менша, ніж для відповідних ізоструктурних фаз на основі Цирконію. Уточнення кристалічної структури вихідних сполук та їхніх насичених гідридів підтвердило явище перерозподілу кисневих атомів у процесі гідрування. Всі досліджені кисень-стабілізовані фази зі структурою типу  $\text{Re}_3\text{V}$  характеризуються підвищеною стійкістю до диспропорціонування при взаємодії з воднем та є потенційними матеріалами для їх використання як ефективних гетерів водню та інших активних газів.

### 3.1.4. Синтез та структурні дослідження гідридних матеріалів на основі кисневмісних фаз $Zr_3FeO_x$

Підтверджено утворення інтерметалічних фаз  $Zr_3FeO_x$  ( $x = 0 - 1.0$ ) у всій області гомогенності по Оксигену. В гомогенізованих зразках крім основної фази спостерігали слідові домішки  $\alpha$ -Zr та  $Zr_4Fe_2O_x$ . За результатами уточнення кристалічної структури вихідних сполук  $Zr_3FeO_x$  підтверджено структуру частково заповненого типу  $Re_3B$ . Кристалічні параметри основної фази ( $> 90\%$ ) для всіх досліджених зразків  $Zr_3FeO_x$  представлені в табл. 3.8.

Показано, що всі синтезовані гідриди також належать до СТ  $Re_3B$  з частковим заповненням атомами Гідрогену металічної підґратки. Відповідні параметри ґратки, а також воденьсорбційні ємності досліджених сполук вказані в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Кристалографічні параметри вихідних фаз та гідридів  $Zr_3FeO_x$  зі структурою типу  $Re_3B$

Склад	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	H/M	$\Delta V/\text{ат.Н}$ (Å <sup>3</sup> )
$Zr_3Fe^*$	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

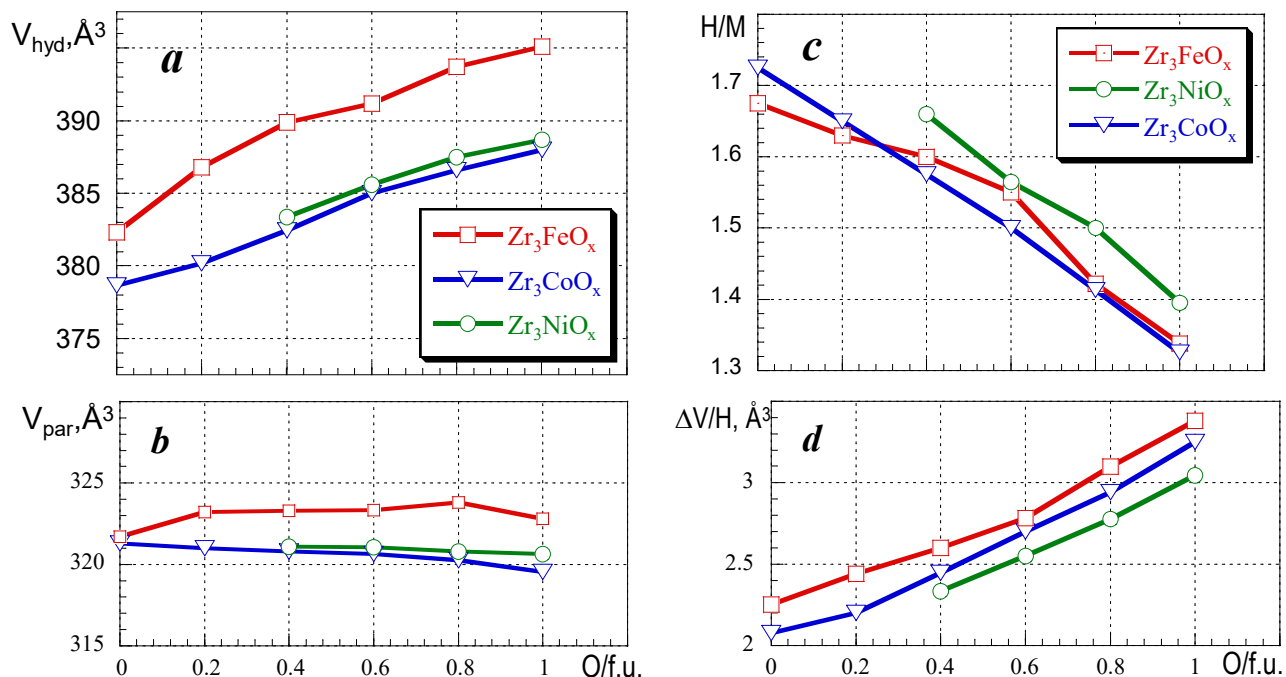


Рис.3.13. Об'єми елементарних комірок гідридів  $Zr_3MO_x$  ( $M=Fe,Co,Ni$ ) (a) та вихідних сполук (б), воденьсорбційні ємності –  $H/M$  (c) та викликаний наводнюванням приріст елементарних комірок (d) як функція вмісту кисню (O/ф.о.).

Уточнення кристалічної структури показало, що кількість атомів Оксигену відповідає в межах похибки кількості кисню, введеного при синтезі до складу матеріалу у вигляді  $ZrO_2$ . Розрахунки виконані для гідридів  $Zr_3FeO_{0.6}H_x$  також підтвердили перерозподіл атомів Оксигену з октаедричних у тетраедричні пустоти, яке раніше спостерігалось при наводнюванні сполук  $Zr_3NiO_x$  та  $Hf_3NiO_x$ . Це виявлене нами явище пояснює незвичних ефект зворотної залежності розширення ґратки та воденьсорбційної ємності цих матеріалів (див. Рис. 3.13).

При дейтеруванні зразка  $Zr_3FeO_{0.4}$  одержали насичений дейтерид номінального складу  $Zr_3FeO_{0.4}D_{6.5}$ . За даними рентгенівської та нейтронівської дифракції проведено спільне уточнення структури цього дейтериду повнопрофільним методом Рітвельда (Рис. 3.15 та 3.16). Відповідні кристалографічні параметри представлено в таблиці 3.9. Встановлено, що атоми дейтерію заповнюють чотири типи пустот, а саме

одну біпірамідальної D1 та три тетраедричних D2-D4, як і в структурах безкисневих дейтеридів  $Zr_3Fe(Co)D_x$  [72-74].

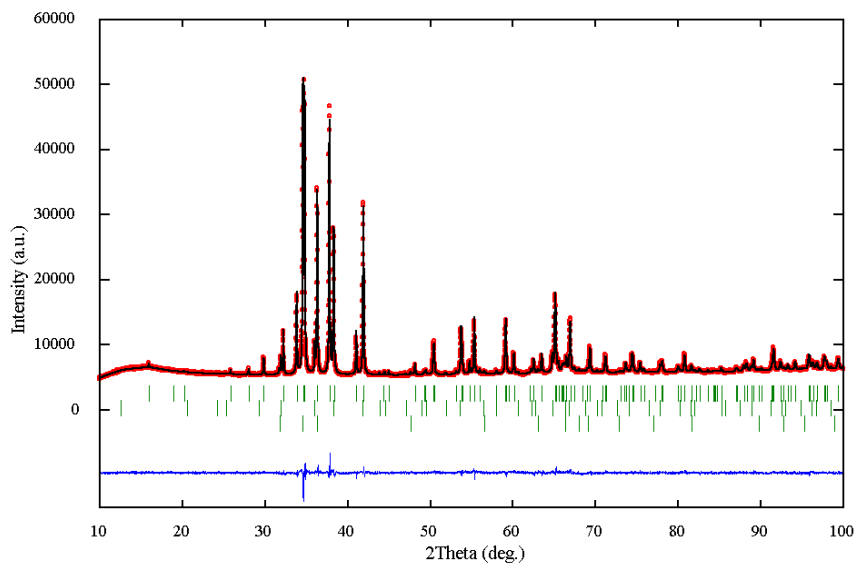


Рис. 3.14. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) профілі рентгенівської дифракції для сплаву  $Zr_3FeO_{0.4}$ . Вертикальні риски вказують на позиції Брегівських піків складових фаз (знизу догори):  $Zr_3FeO_{0.4}$  (90.4(3) мас.%),  $Zr_4Fe_2O_x$  (7.58(8) мас.%) та  $\alpha$ -Zr (2.07(7) мас.%).

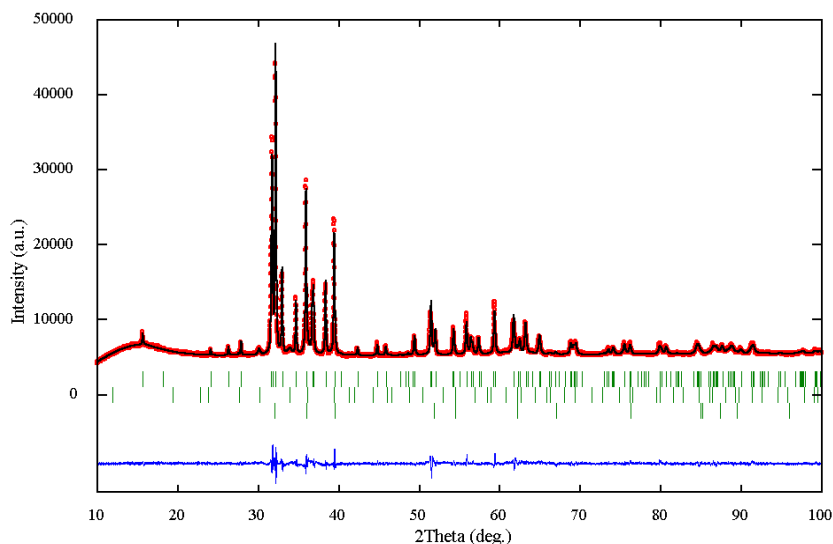


Рис. 3.15. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) профілі рентгенівської дифракції для наводненого сплаву  $Zr_3FeO_{0.4}$ . Вертикальні риски вказують на позиції Брегівських піків складових фаз (знизу догори):  $Zr_3FeO_{0.4}H_{6.5}$  (91.1(5) мас.%),  $Zr_4Fe_2O_xH_y$  (7.3(2) мас.%) та  $ZrH_2$  (1.6(1) мас.%).

Атомні параметри сполуки  $Zr_3FeO_{0.4}$  та відповідного гідриду (ПГ *Стст*) за Рітвельдівським уточненням

Склад	Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	$G$
$Zr_3FeO_{0.4}$	Zr1	4a	0	0.93547(9)	$\frac{1}{4}$	0.57(1)	1
	Zr2	8f	0	0.36235(7)	0.55992(8)	0.62(2)	1
	Fe	4c	0	0.2480(2)	$\frac{1}{4}$	0.57(4)	1
	O	4a	0	0	0	2.1(6)	0.62(2)
$R_{Bragg}=3.95\%$ ; $R_{wp}$ (уточнений на фон)=7.91%; $\chi^2=2.22$							
$Zr_3FeO_{0.4}H_{6.5}$	Zr1	4a	0	0.9185(1)	$\frac{1}{4}$	1.02(5)	1
	Zr2	8f	0	0.3604(1)	0.54914(9)	0.73(3)	1
	Fe	4c	0	0.2146(3)	$\frac{1}{4}$	1.54(8)	1
	O1	4a	0	0	0	2.0(–)	0.03(1)
	O2	8f	0	0.466(3)	0.362(3)	2.2(6)	0.24(1)
$R_{Bragg}=4.23\%$ ; $R_{wp}$ (уточнений на фон)=11.3%; $\chi^2=3.75$							

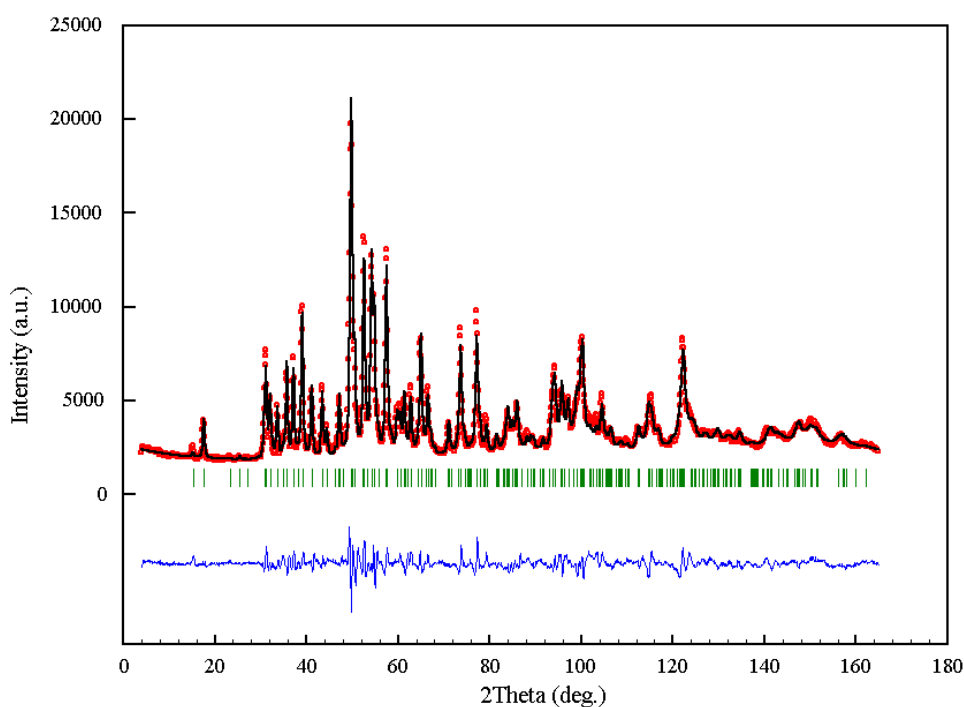


Рис. 3.16. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) профілі нейтронної дифракції для дейтериду  $Zr_3FeO_{0.4}D_{6.5}$ . Вертикальні риски вказують на позиції Брегівських піків.

Кристаллографічні дані для дейтериду  $Zr_3FeO_{0.4}D_{6.5}$  в результаті спільного уточнення по рентгенівських та нейтронівських дифрактограмах.

Просторова група:		Стст (No. 63)				
Періоди комірки:		$a=3.5482(3)$ , $b=11.238(1)$ , $c=9.718(1)$ Å				
$V=387.50(7)$ Å <sup>3</sup>						
Уточнений склад:		$Zr_3FeO_{0.4}D_{6.44}$				
Атом	Координація*	x	y	z	$U_{iso} \times 10^2$ , Å <sup>2</sup>	G
Zr1 in 4c		0	0.9197(7)	¼	1.0(1)	1.0(-)
Zr2 in 8f		0	0.3608(4)	0.5498(6)	0.71(9)	1.0(-)
Fe in 4c		0	0.2143(5)	¼	1.2(1)	1.0(-)
O1 in 4a	O, Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub>	0	0	0	2.0(-)	0.01(2)
D1 in 4c	TB, Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	0	0.7184(9)	¼	1.8(2)	0.92(2)
D2 in 8f	T, Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Fe	0	0.9118(6)	0.8550(6)	2.1(2)	0.94(2)
D3 in 8f	T, Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub>	0	0.1721(5)	0.9449(7)	1.1(1)	0.99(2)
D4 in 8f	T, Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub>	0	0.4633(6)	0.3722(6)	1.5(2)	0.8(1)
O2(D4) in 8f	T, Zr <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub>	0	0.4633(6)	0.3722(6)	1.5(2)	0.2(1)
<i>R</i> -фактори: $\chi^2 = 15.1$ ; $R_{wp} = 14.4$ – уточнений на фон; $R_B = 4.51$ %						

\* - координаційний поліедр атомів втілення (O, D):

O = октаедр, TB = тригональна біпіраміда, T = тетраедр

### 3.1.5. Вплив Оксигену на стабільність та властивості гідридів $Zr_3FeO_xH_y$

Для дослідження наводнювання та термодесорбційних характеристик вибрано зразки сплавів з твердого розчину  $Zr_3FeO_x$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ):  $Zr_3Fe$ ,  $Zr_3FeO_{0.4}$ ,  $Zr_3FeO_{0.6}$  та  $Zr_3FeO_{1.0}$ . В попередньому розділі було описано структурні та воденьсорбційні характеристики цих сполук. Щоб встановити швидкість поглинання водню провели гідрування безкисневого зразка  $Zr_3Fe$  та зразків з різним вмістом Оксигену при кімнатній температурі та тиску 0,1 МПа.

На рис.3.17 показано криві 2-го циклу гідрування при кімнатній температурі та тиску 0,1 МПа. З них слідує, що швидкість поглинання водню зменшується із збільшенням вмісту кисню, а для зразків  $Zr_3FeO_{0.6}$   $Zr_3FeO_{1.0}$  також зменшується ваговий вміст водню. Проте, для безкисневого зразка вміст водню є значно меншим (майже на 20%) від очікуваного для насиченого гідриду  $Zr_3FeH_{6.7-6.9}$  (2.05-2.10 мас.%). Подальші дослідження показали, що це зменшення пов'язано з частковим диспропорціонуванням зразка, яке відбувається через значне виділення тепла при абсорбції водню. Середня температура зразка в момент поглинання зростала до 300°C.

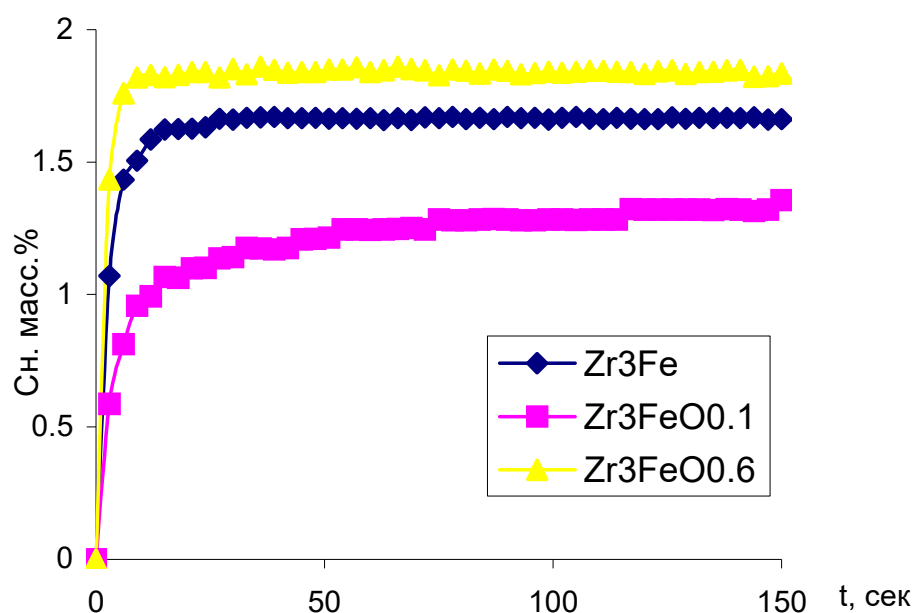


Рис. 3.17. Крива 2-го циклу гідрування сплавів  $Zr_3FeO_x$  при кімнатній температурі та початковому тиску водню 0,1 МПа.

Для синтезованих гідридів досліджено також термодесорбцію водню після тривалого зберігання на повітрі, проведено циклування десорбція-сорбція в залежності від умов наводнення. На рис.3.18. приведені криві десорбції свіжоприготованих зразків, які наводнювалися за кімнатної температури та початкового тиску 0,1 МПа водню (в процесі наводнювання фіксували розігрів зразків). З приведених даних видно, що процес виділення водню для зразків  $Zr_3FeO_x$  суттєво залежить від вмісту Оксигену.

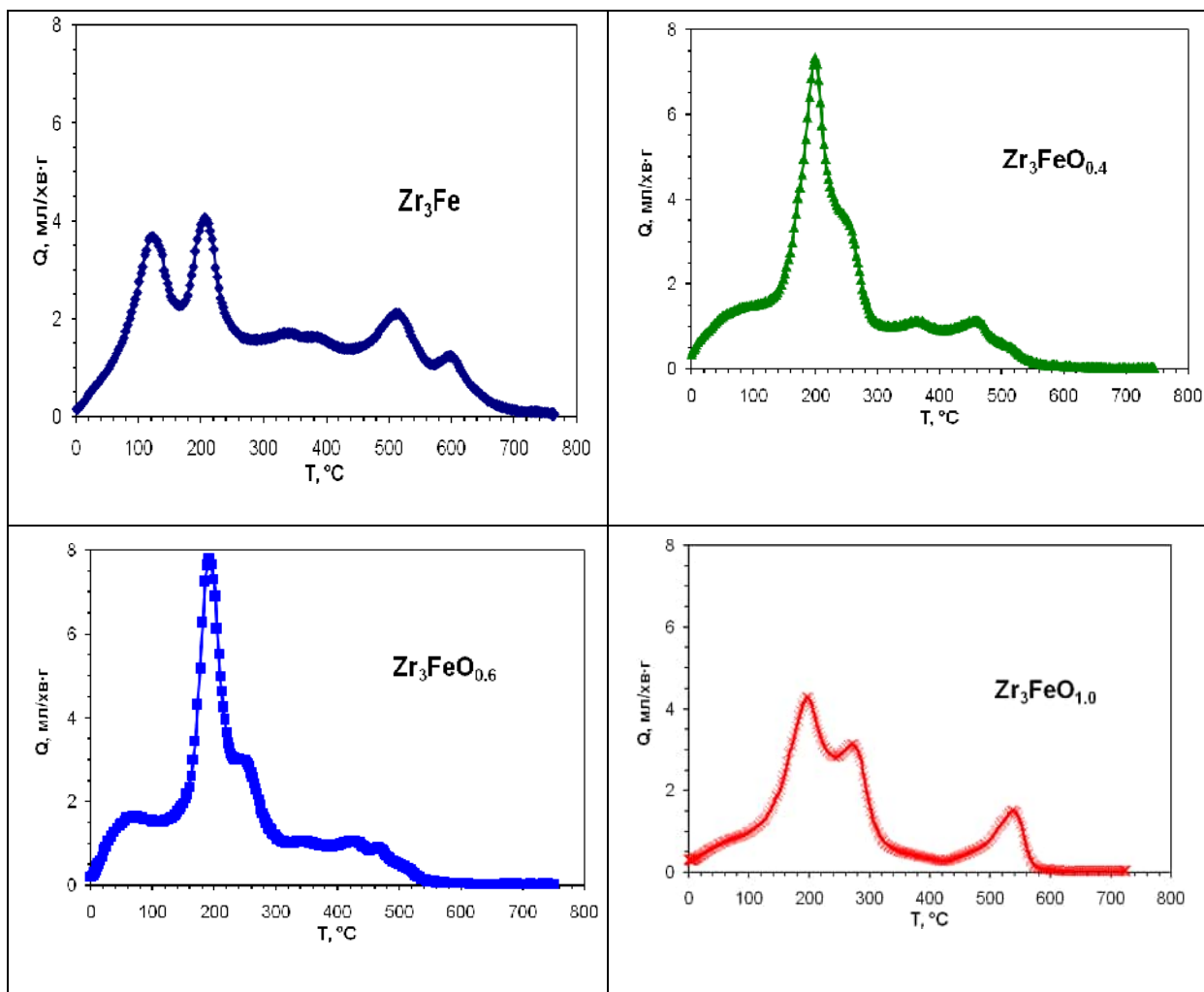


Рис.3.18. Криві термодесорбції водню з гідридів  $Zr_3FeO_xH_y$  (швидкість нагріву  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ , рівень вакууму 1–100 мПа).

Як видно з приведених на рис. 3.18. даних, для всіх гідридів більша частина водню виділяється нижче  $300^\circ\text{C}$ . Найбільш інтенсивним є виділення водню з гідридів  $Zr_3FeO_{0.4-0.6}$  при температурі  $200^\circ\text{C}$  хоча частина водню виділяється вже за кімнатної температури. Ця частка зростає із збільшенням вмісту Оксигену, що видно із порівняння даних рис.3.19 та кількості поглинутого водню. Дослідження термодесорбції зразків з синтезованих гідридів після тривалої витримки (до 2-х місяців) на повітрі показують суттєву відмінність в їх термостабільності від свіжо приготованих, що свідчить про пасивізацію поверхні гідридів та її суттєвий вплив на десорбційні властивості.

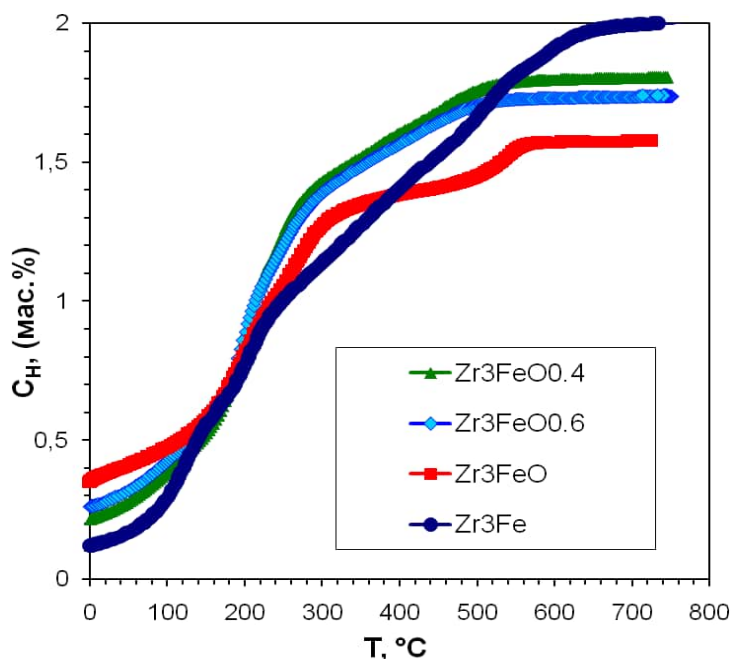
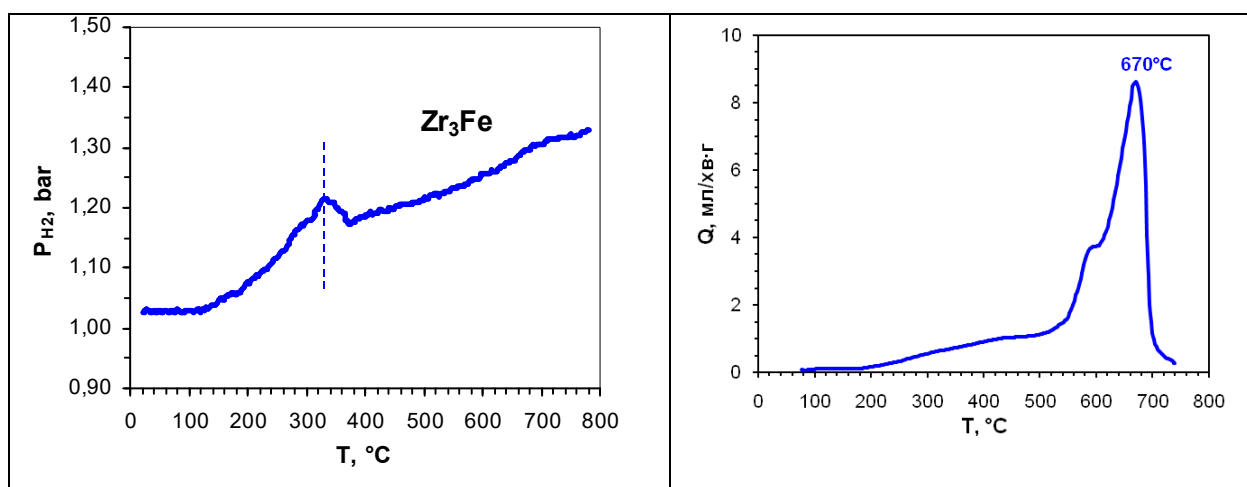


Рис.3.19. Кількість водню, виділеного при термодесорбції, в залежності від температури зразка  $Zr_3FeO_x$ .

Як видно з кривих нагріву насичених гідридів ІМС у водні (початковий тиск 0,1 МПа), які приведені на рис.3.20, диспропорціонування зразків  $Zr_3Fe$  та  $Zr_3FeO_{0.6}$  відбувається при досить низькій температурі – близько 330°C, про що свідчить додаткове поглинання водню (після часткової десорбції, яка спостерігається вище 100°C). Для зразка  $Zr_3FeO_{1.0}$  суттєве падіння тиску водню спостерігали лише вище 700°C.



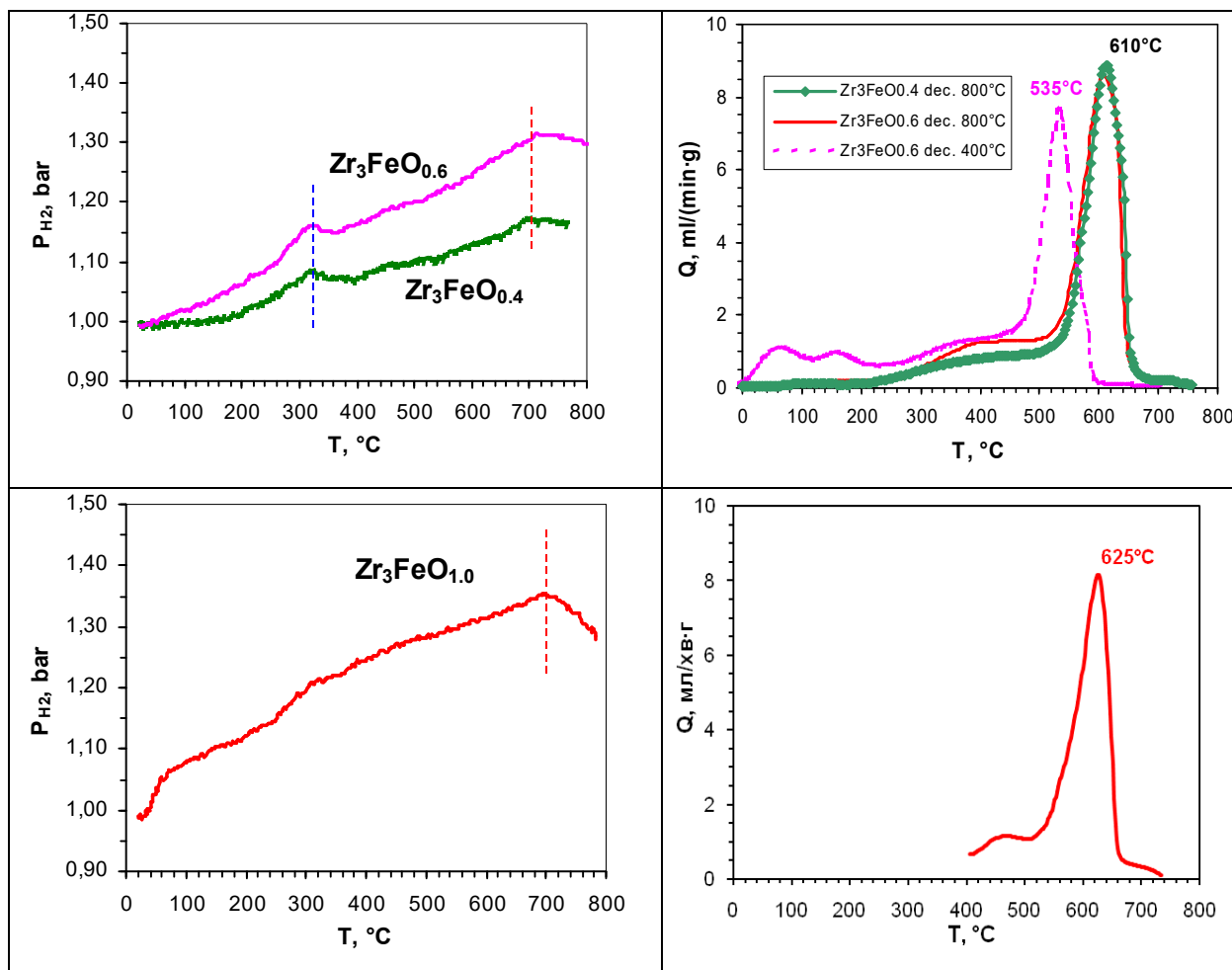


Рис. 3.20. Криві нагріву насичених гідридів (диспропорціонування у водні) – зліва і відповідні криві ТДС диспропорціонованих сплавів (рекомбінація) – справа.

Підтвердженням того, що поглинання водню у всіх випадках пов'язане з диспропорціонуванням, є спектри термодесорбції після нагріву зразків у водні. Наявність піків виділення водню в області 610-670°C відповідає гідриду цирконію або гідридів його субоксидів. Цікавою є зміна температури піку десорбції для зразків з різним вмістом кисню, а також для диспропорціонованого при різній температурі зразка  $Zr_3FeO_{0.6}$ . Ця зміна пов'язана з утворенням гідриду або оксигідриду цирконію ( $ZrH_2$  або  $ZrO_xH_y$ ).

Після диспропорціонування  $Zr_3FeO_{0.6}$  при 400°C на ТДС крім піку десорбції з гідриду цирконію видно два додаткові піки при низьких температурах, що свідчить про наявність іншого інтерметалічного гідриду.

РФА зразків після нагріву у водні до  $400^{\circ}\text{C}$  показав повний розклад інтерметалічного гіриду  $\text{Zr}_3\text{Fe}$  за схемою  $2\text{Zr}_3\text{FeH}_x + \text{H}_2 \rightarrow 5\text{ZrH}_2 + \text{ZrFe}_2$ , а у випадку кисеньвмісних зразків  $2\text{Zr}_3\text{FeOH}_x + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{H}_y + 2\text{ZrO}_x\text{H}_{2-y}$ . (див. приклад для  $\text{Zr}_3\text{FeO}_{0.6}$  на рис. 3.21).

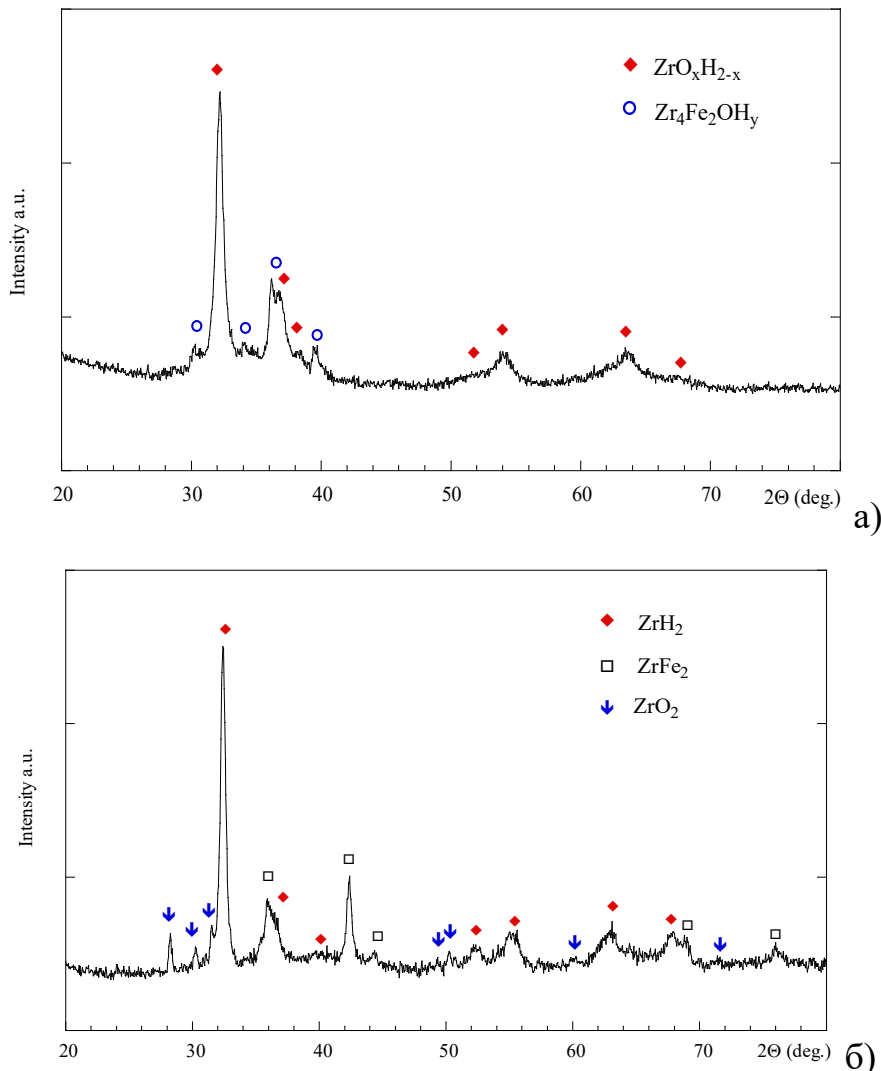


Рис.3.21. Рентгенівські дифракційні профілі диспропорціонованого у водні при  $450^{\circ}\text{C}$  (а) та  $750^{\circ}\text{C}$  (б) та рекомбінованого (с) зразка  $\text{Zr}_3\text{FeO}_{0.6}$ .

Отже, отримані дані РФА узгоджуються з даними ТДС, а саме спостережувані піки виділення водню при  $50\text{-}150^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.21 а) відповідають розкладу гіриду  $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{H}_y$ , а при  $535^{\circ}\text{C}$  – десорбції з  $\text{ZrO}_x\text{H}_{2-y}$ . При нагріві у водні вище  $700^{\circ}\text{C}$  поглинання у випадку кисеньвмісних зразків відповідає реакціям диспропорціонування

інтерметалічного гідриду  $Zr_4Fe_2O_xH_y$  з утворенням  $ZrO_2$ ,  $ZrH_2$  і  $ZrFe_2$  (рис. 3.21 б) та розкладу оксигідридів  $ZrO_xH_{2-y}$  на  $ZrO_2$  і  $ZrH_2$ .

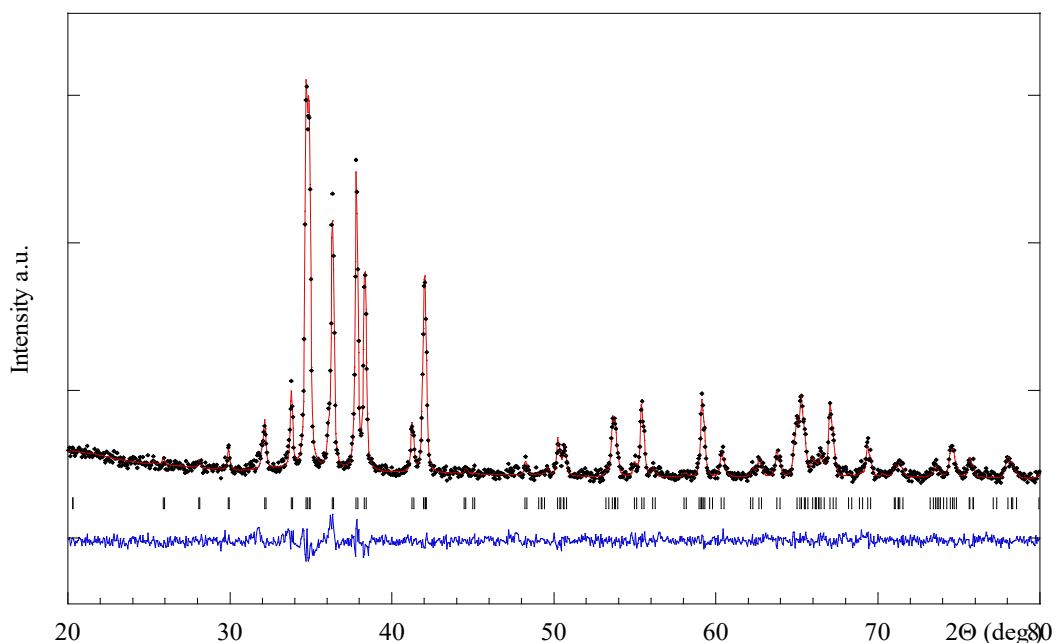


Рис. 3.22. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) профілі рентгенівської дифракції для рекомбінованого зразка  $Zr_3FeO_{0.6}$ .

Вертикальні риски вказують на позиції Брегівських піків.

### 3.1.6. Синтез та структурні дослідження гідридних матеріалів на основі кисневмісних фаз $Zr_3CoO_x$

В цьому підрозділі представлено експериментальні результати по синтезу нових гідридів кисневмісних сполук  $Zr_3CoO_x$ . Представлено та обговорено кристалічну структуру вихідних сполук, синтезованих гідридів, показано та обговорено зміну воденьсорбційних властивостей у залежності від вмісту Оксигену. Проведено порівняння особливостей гідридоутворення цих кисневмісних фаз з раніше дослідженими ізоструктурними сполуками. Для досліджень було приготовано ряд сплавів  $Zr_3CoO_x$  ( $x=0;0.2;0.4;0.6;0.8;1.0$ ), відпалено їх при  $800^\circ\text{C}$  і рентгенофазовим аналізом підтверджено існування ІМС  $Zr_3CoO$  (СТ  $Re_3V$ ) з областю гомогенності за Оксигеном від 0 до 1. Всі одержані сплави виявились однофазними, утворення домішкової фази  $\alpha\text{-Zr}$ , практично не спостерігалось. Уточнення кристалічної структури вихідних сплавів

$Zr_3CoO_x$  ( $x=0;0.2;0.4;0.6;0.8;1.0$ ) та їх насичених гідридів проводили з допомогою комплексу програм CSD. Розрахований, теоретичний та різницевий профілі досліджених зразків наведені в Додатку Б, а їх відповідні кристалографічні параметри зібрані в табл. 3.11 і 3.12.

Таблиця.3.11

Кристалографічні параметри вихідних фаз та гідридів  $Zr_3CoO_x$  зі структурою типу  $Re_3B$

Склад	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/\text{at.H}, \text{Å}^3$	H/M
$Zr_3CoO_{1.0}$	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

Для сплавів  $Zr_3CoO_x$  виявлено чіткішу залежність зменшення об'єму елементарної комірки при збільшенні вмісту Оксигену, ніж для сплавів  $Zr_3NiO_x$  та  $Zr_3FeO_x$ . Також підтверджено заповнення атомами Оксигену октаедричних пустот 4a.

Таблиця 3.12

Кристалографічні дані для вихідних сполук  $Zr_3CoO_x$  ( $x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ )

Просторова група: *Стт.* Параметри ґратки наведені в Табл. 1.2.1;

Довжина хвилі випромінювання : 1.54178 Å (Cu)

Сполука	Атоми	$x$	$y$	$z$	$U_{iso} \times 10^2$	Заповнення
$Zr_3CoO_{0.2}$	Zr1 в 4 <i>c</i>	0		$\frac{1}{4}$	2.28(7)	1.000
	Zr2 в 8 <i>f</i>	0	0.3633(5)	0.5565(5)	1.28(6)	1.000
	Co в 4 <i>c</i>	0	0.2342(12))	$\frac{1}{4}$	2.21(7)	1.000
	O в 4 <i>a</i>	0	0	0	1.00	0.34( 6)
	$R_i = 8.19; R_p = 18.5; R_{wP} = 12.41$					
$Zr_3CoO_{0.4}$	Zr1 в 4 <i>c</i>	0	0.9319(6)	$\frac{1}{4}$	0.61(7)	1.000
	Zr2 в 8 <i>f</i>	0	0.3614(5)	0.5584(5)	0.48(7)	1.000
	Co в 4 <i>c</i>	0	0.2402(11)	$\frac{1}{4}$	0.74(7)	1.000
	O в 4 <i>a</i>	0	0	0	1.95(8)	0.38(4)
	$R_i = 11.75; R_p = 17.12; R_{wP} = 13.58$					
$Zr_3CoO_{0.6}$	Zr1 в 4 <i>c</i>	0	0.9312(6)	$\frac{1}{4}$	1.04(7)	1.000
	Zr2 в 8 <i>f</i>	0	0.3625(4)	0.5610(5)	0.30(6)	1.000
	Co в 4 <i>c</i>	0	0.2449(10)	$\frac{1}{4}$	0.86(7)	1.000
	O в 4 <i>a</i>	0	0	0	1.00*	0.84(6)
	$R_i = 6.77; R_p = 15.12; R_{wP} = 10.26$					
$Zr_3CoO_{0.8}$	Zr1 в 4 <i>c</i>	0	0.9329(7)	$\frac{1}{4}$	1.34(7)	1.000
	Zr2 в 8 <i>f</i>	0	0.3617(5)	0.5611(5)	1.08(6)	1.000
	Co в 4 <i>c</i>	0	0.2491(11)	$\frac{1}{4}$	1.29(7)	1.000
	O в 4 <i>a</i>	0	0	0	2.00*	1.10(7)
	$R_i = 8.50; R_p = 17.16; R_{wP} = 14.69$					
$Zr_3CoO_{1.0}$	Zr1 в 4 <i>c</i>	0	0.9378(9)	$\frac{1}{4}$	1.60(6)	1.000
	Zr2 в 8 <i>f</i>	0	0.3588(7)	0.5604(7)	0.76(5)	1.000
	Co <sub>i</sub> в 4 <i>c</i>	0	0.260(2)	$\frac{1}{4}$	1.28(6)	1.000
	O в 4 <i>a</i>	0	0	0	1.00*	1.34( 9)
	$R_i = 14.39; R_p = 20.88; R_{wP} = 16.26$					

Для усіх зразків  $Zr_3CoO_x$  ( $x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ ) було досліджено їх воденьсорбційні властивості та кристалічну структуру одержаних гідридів. Всі гідриди відповідали структурі типу  $Re_3V$  – аналогічно до вихідних сполук. Їх відповідні кристалографічні параметри зібрані в табл.3.13.

Кристалографічні дані для гідридів  $Zr_3CoO_xH_y$  ( $x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ )

Просторова група: *Cmcm*. Параметри ґратки наведені в Табл. 1.2.1;

Довжина хвилі випромінювання : 1.54178 Å (Cu)

Сполука	Атоми	$x$	$y$	$z$	$U_{iso} \times 10^2$	Заповнення
$Zr_3CoO_{0.2}H_{6.60}$	Zr1 в 4c	0	0.9227(13)	¼	1.6(2)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3593(8)	0.5512(9)	1.10(12)	1.000
	Co в 4c	0	0.216(2)	¼	0.5(3)	1.000
	O1 в 4a	0	0	0	1.00	0.16(6)
	O2 в 8f	½	0.137(15)	0.564(15)	1.06(4)	0.40(5)
	$R_i = 15.69; R_p = 22.49; R_{wp} = 17.49$					
$Zr_3CoO_{0.4}H_{6.30}$	Zr1 в 4c	0	0.9212(5)	¼	0.90(3)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3602(3)	0.5514(4)	0.92(3)	1.000
	Co в 4c	0	0.2217(8)	¼	0.97(4)	1.000
	O1 в 4a	0	0	0	1.00(4)	0.19(5)
	O2 в 8f	½	0.064(5)	0.618(5)	1.06(4)	0.38(4)
	$R_i = 6.42; R_p = 13.25; R_{wp} = 13.29$					
$Zr_3CoO_{0.6}H_{6.0}$	Zr1 в 4c	0	0.9188(7)	¼	1.3(2)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3613(5)	0.5537(5)	1.21(12)	1.000
	Co в 4c	0	0.2172(10)	¼	1.1(3)	1.000
	O1 в 4a	0	0	0	1.00(4)	0.25(6)
	O2 в 8f	½	0.062(6)	0.613(6)	1.06(4)	0.44(4)
	$R_i = 10.11; R_p = 20.86; R_{wp} = 15.84$					
$Zr_3CoO_{0.8}H_{5.65}$	Zr1 в 4c	0	0.9175(6)	¼	0.2(2)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3595(5)	0.5529(4)	0.50(13)	1.000
	Co в 4c	0	0.2206(10)	¼	0.3(3)	1.000
	O в 4a	0	0	0	1.00(4)	0.03(6)
	O2 в 8f	½	0.037(8)	0.646(8)	1.06(4)	0.36(5)
	$R_i = 7.89; R_p = 16.30; R_{wp} = 17.54$					
$Zr_3CoO_{1.0}H_{5.30}$	Zr1 в 4c	0	0.9113(6)	¼	1.30(7)	1.000
	Zr2 в 8f	0	0.3636(5)	0.5581(5)	1.87(7)	1.000
	Co в 4c	0	0.2160(10)	¼	1.200 *	1.000
	O2 в 8f	½	0.125(7)	0.495(6)	1.06(4)*	0.46(5)
	$R_i = 14.39; R_p = 20.88; R_{wp} = 16.26$					

- - фіксовані параметри

Кристалографіні дані для гідридів  $Zr_3CoO_xH_y$  показують, що гідрування цих сполук, так як і ряду сплавів  $Zr_3NiO_x$ , супроводжується перерозподілом атомів Оксигену. Уточнення кристалічної структури гідридів  $Zr_3NiO_xH_y$  показало відсутність атомів Оксигену в октаедричних пустотах і їх перехід в сусідні через грань тетраедричні. В даному випадку в гідридах зразків з меншим вмістом О від  $x=0.2$  до  $x=0.6$  спостерігається ще часткове заповнення його атомами октаедричних пустот (~10-15 % атомів О знаходяться в позиції 4a). В гідридах з більшим вмістом О октаедричні пустоти залишаються не заповненими і всі атоми Оксигену в суміші з атомами Гідрогену займають тетраедричні пустоти (в даному випадку позицію 8f). Цим пояснюється зростання об'ємів елементарних комірок насичених гідридів  $Zr_3CoO_xH_y$  зі збільшенням вмісту кисню, оскільки розміри атомів Оксигену значно більші, ніж розміри атомів Гідрогену і їх вклад в розширення елементарної комірки гідриду відповідно більший.

Для насичених гідридів значення індукованого воднем розширення елементарної комірки зростає відповідно із збільшенням вмісту Оксигену, від  $\Delta V/at.H = 2.078 \text{ \AA}^3$  для  $Zr_3CoH_{6.9}$  до  $3.203 \text{ \AA}^3$  для  $Zr_3CoO_{1.0}H_{5.30}$ , в той час як вміст водню зменшується. (рис.1.2.2d). Для вивчення порядку розподілу атомів Гідрогену та Оксигену в насичених гідридах (дейтеридах)  $Zr_3CoO_xH_y$  планується проведення нейтронографічних досліджень для практично усіх зразків цього ряду. Для досліджених сполук вплив втіленого Оксигену на водневу ємність є меншим порівняно з фазами  $Zr_4Fe_2O_x$ , де О атоми займають позиції з більшою кратністю (структура типу  $Ti_2Ni$ ).

### 3.2. Синтез та кристалічна структура гідридів $A_2B$ фаз на основі Титану, Цирконію та Гафнію зі структурою типу $Ti_2Ni$ [133–139]

#### 3.2.1. Дослідження інтерметалічних фаз $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ та аналіз кристалічної структури дейтеридів $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$

Сплави системи  $Ti - Fe$  є одними з найбільш дешевих та ефективних матеріалів для акумулювання водню. Сполука  $TiFe$  зі структурою типу  $CsCl$  наводнюється до складу  $TiFeH_{\sim 1}$  при нормальних тисках та  $TiFeH_{\sim 1,9}$  при високих тисках. При цьому як при нормальних так і підвищених тисках відбувається орторомбічна деформація кристалічної ґратки вихідної фази [68]. При модифікуванні киснем сплавів  $Ti - Fe$  утворюється  $\eta$ -фаза  $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$  з кристалічною структурою типу  $Ti_2Ni$  (див. діаграму на рис.1.5), яка характеризується на відміну від інших  $\eta$ -фаз в системах на основі  $Ti$  та  $Zr$  не тільки областю гомогенності по кисню, але й твердим розчином заміщення  $Ti/Fe$ .

На відміну від сплавів  $Zr-Fe$ , які є ефективними гетерами водню, сплави  $Ti - Fe$  та  $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$  є типовими матеріалами для зворотніх поглиначів та акумуляторів водню. При цьому особливістю їх є покращена активація порівняно з безкисневими сплавами  $Ti-Fe$ . Дослідження легованих (частково заміщених) сплавів  $Ti-Fe$ , та можливість покращення воденьсорбційних параметрів представляє як фундаментальний так і практичний інтерес. В даному розділі представлено результати роботи по наводненню та встановленню структури дейтеридів сплавів твердого розчину  $\eta$ -фаз в системі  $Ti-Zr-Fe-O$ . Це було зроблено для досягнення підвищеної воденьсорбційної ємності сплавів на основі  $Ti-Fe$ . При дослідженні дейтеридів  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_{(0,3-0,5)}$  методом нейтронографії визначено розподіл атомів дейтерію в залежності від співвідношення  $Ti/Zr$ , яке і зумовлює особливості їх воденьсорбційних властивостей.

Сплави  $Ti_4Fe_2O_y$ ,  $Ti_3ZrFe_2O_y$ ,  $Ti_2Zr_2Fe_2O_y$  та  $TiZr_3Fe_2O_y$  ( $y=0,25-0,5$ ) виготовляли за методикою описаною в розділі 2.1. Сплавлені зразки відпалювали у вакуумі при 1250 К протягом 5 днів. Гідрування проводили

при кімнатній температурі та тиску водню в автоклаві 0.1-0.15 МПа після попередньої активації зразків при 770 К протягом 15 хв. Структуру дейтеридів вивчали методом нейтронографії з використанням порошкових дифрактограм, знятих у Лабораторії нейтронних досліджень Упсальського університету (Студсвік, Швеція) на дифрактометрах NPD ( $\lambda=0,147$  нм) і R2D2 ( $\lambda=0,155$  нм).

За даними рентгенівського фазового аналізу встановлено існування неперервного твердого розчину  $Ti_4Fe_2O_y-Zr_4Fe_2O_y$ , про що свідчить утворення  $\eta$ -фази в зразках при різному співвідношенні Ti/Zr. Гідрування сплавів  $Ti_4Fe_2O_y$ ,  $Ti_3ZrFe_2O_y$ ,  $Ti_2Zr_2Fe_2O_y$  та  $TiZr_3Fe_2O_y$  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 нм<sup>3</sup> на один абсорбований атом дейтерію.

Уточнені значення кристалографічних параметрів вихідних зразків та їх насичених гідридів (дейтеридів) за даними рентгеноструктурного аналізу разом з воденьсорбційними характеристиками наведені в табл.3.14.

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 Ti більшими за розміром атомами Zr. Зростання загального об'єму міжатомних пустот із збільшенням вмісту Zr у сполуках показано на рис. 3.23.

Кристалографічні параметри вихідних сполук  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  та відповідних гідридів (дейтеридів)

Сполука	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Гідрид	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	$\Delta V/\text{at.H}, \text{Å}^3$
$Ti_4Fe_2O_{0.25}$	11.3355(2)	1456.54(9)	$Ti_4Fe_2O_{0.25}D_{4.9}$	11.6838(1)	1594.96(3)	9.50	1.77
$Ti_4Fe_2O_{0.5}$	11.3306(8)	1454.7(3)	$Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$	11.6843(1)	1595.19(3)	9.66	2.51
$Ti_3ZrFe_2O_{0.5}$	11.5771(7)	1551.7(3)	$Ti_3ZrFe_2O_{0.5}H_5$	12.0413(4)	1745.9(2)	12.52	2.43
$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.25}$	11.836(1)	1658.1(6)	$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.25}D_{7.2}$	12.4090(5)	1910.8(1)	15.24	2.19
$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}$	11.805(2)	1645.3(9)	$Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}D_{5.8}$	12.2982(3)	1860.0(6)	13.05	2.31
$TiZr_3Fe_2O_{0.5}$	12.015(1)	1734.4(4)	$TiZr_3Fe_2O_{0.5}H_{6.8}$	12.5881(7)	1994.7(3)	15.01	2.39
$Zr_4Fe_2O_{0.25}^*$	12.2183(7)	1824.1(3)	$Zr_4Fe_2O_{0.25}D_{9.9}$	13.0714(2)	2233.40(6)	22.44	2.58
$Zr_4Fe_2O_{0.5}^*$	12.236(1)	1832.2(5)	$Zr_4Fe_2O_{0.5}D_{8.1}$	12.9864(6)	2190.1(2)	19.53	2.76

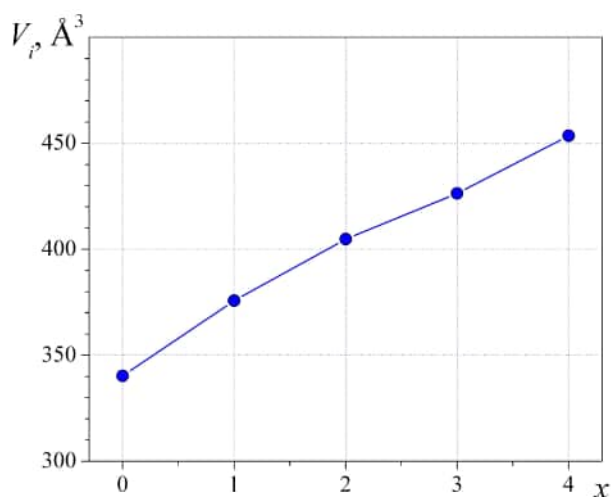


Рис. 3.23. Залежність сумарного об'єму міжатомних пустот ( $V_n = V_{ел.ком.} - V_{ат.}$ ) від вмісту цирконію Zr для ряду сполук  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_{0.5}$ .

Цим пояснюється зростання воденьсорбційної ємності і відповідно періоду ґратки при заміщенні Титану на Цирконій. Залежність воденьсорбційної ємності від вмісту Zr для ряду  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_{0.5}$  наведена на рис.3.24, а залежність періоду ґратки від вмісту Zr для вихідних сполук (ІМС) та гідридів (ІМСН) ряду  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_{0.5}$  – на рис.3.25.

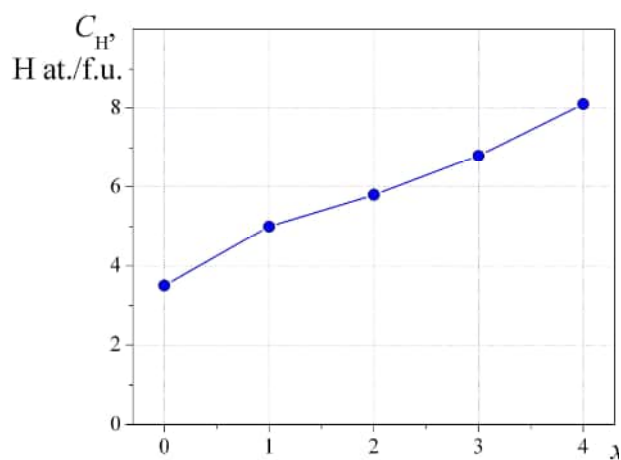


Рис.3.24. Залежність воденьсорбційної ємності від вмісту Zr для ряду  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_{0.5}$

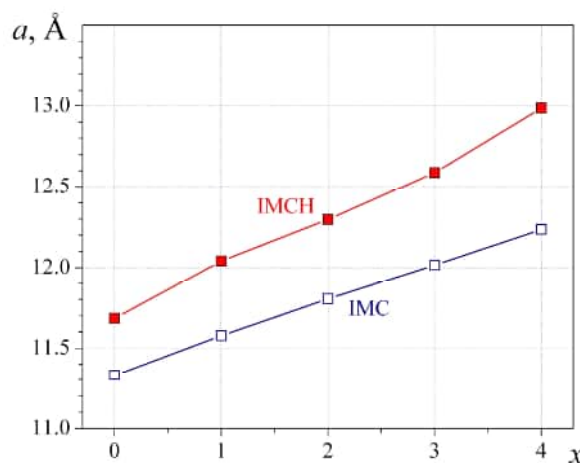


Рис.3.25. Залежність періоду ґратки від вмісту Zr для вихідних ІМС та їх гідридів ряду  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_{0.5}$ .

Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії досліджено структуру дейтеридів  $Ti_4Fe_2O_{0.25}D_{4.9}$  та  $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$ . Їх експериментальні рентгенівські та нейтронівські дифракційні профілі представлені на рис. 3.26 та рис. 3.27 (а, б).

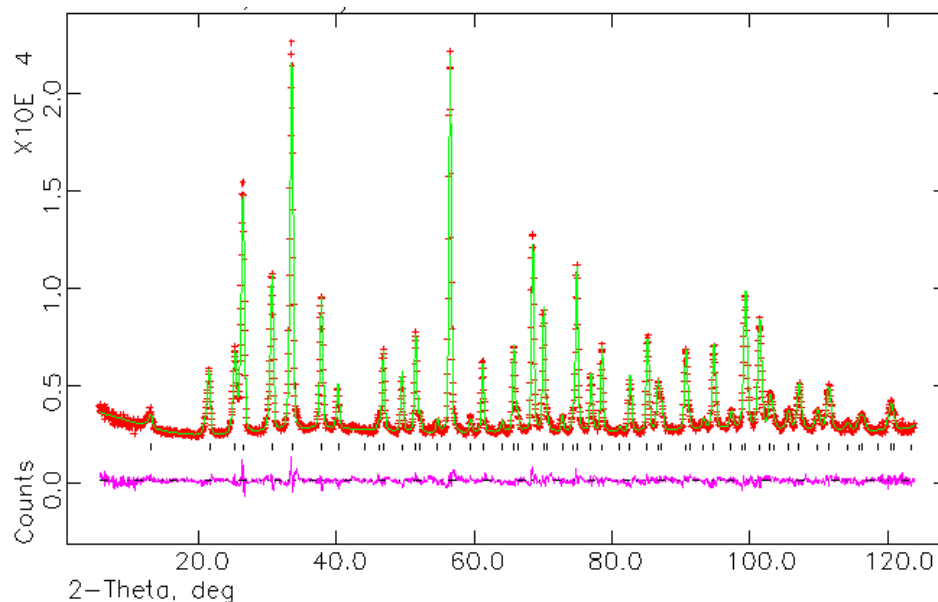


Рис. 3.26. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) нейтронографічний профілі для дейтериду  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.25}\text{D}_{4.9}$ .

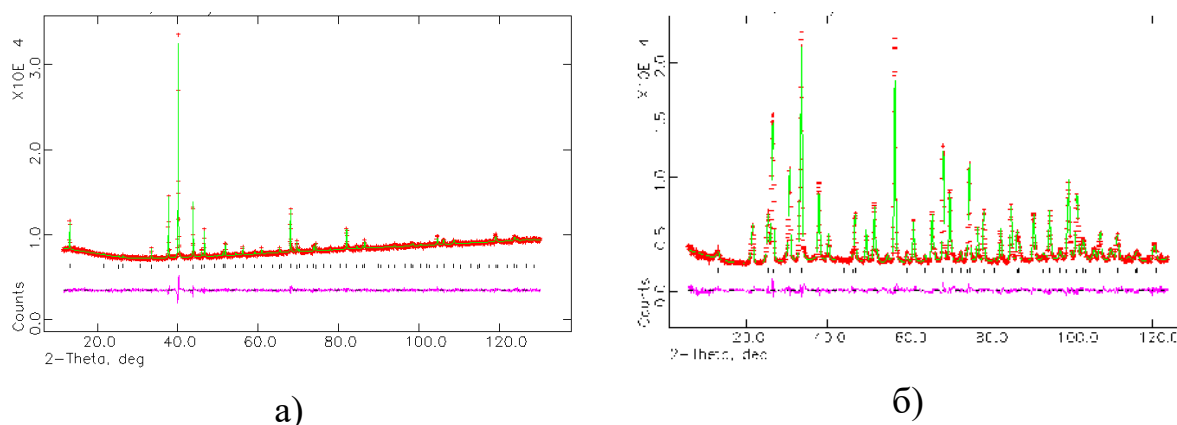


Рис.3.27. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) рентгенівський (а) та нейтронографічний (б) профілі для дейтериду  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{3.5}$ : XRD Cu-Kα (а) та PND ( $\lambda=1.551 \text{ \AA}$ ) (б).

При заміщенні Титану більшими за розмірами атомами Цирконію починається заповнення атомами Гідрогену трикутних граней у структурі сполук. При однаковому вмісту Титану та Цирконію вміст Оксигену суттєво впливає на заповнення трикутних граней, що яскраво відображається на величині воденьсорбційної ємності для цих сполук. Це пояснюється тим, що заповнення октаедрів  $(\text{Zr},\text{Ti})_6$  в сполуках на основі титану відбувається виключно до складу  $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$ . Нейтронівські

дифракційні профілі дейтеридів  $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.25}\text{D}_{7.2}$  та  $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{5.8}$  представлені на рис.3.28.

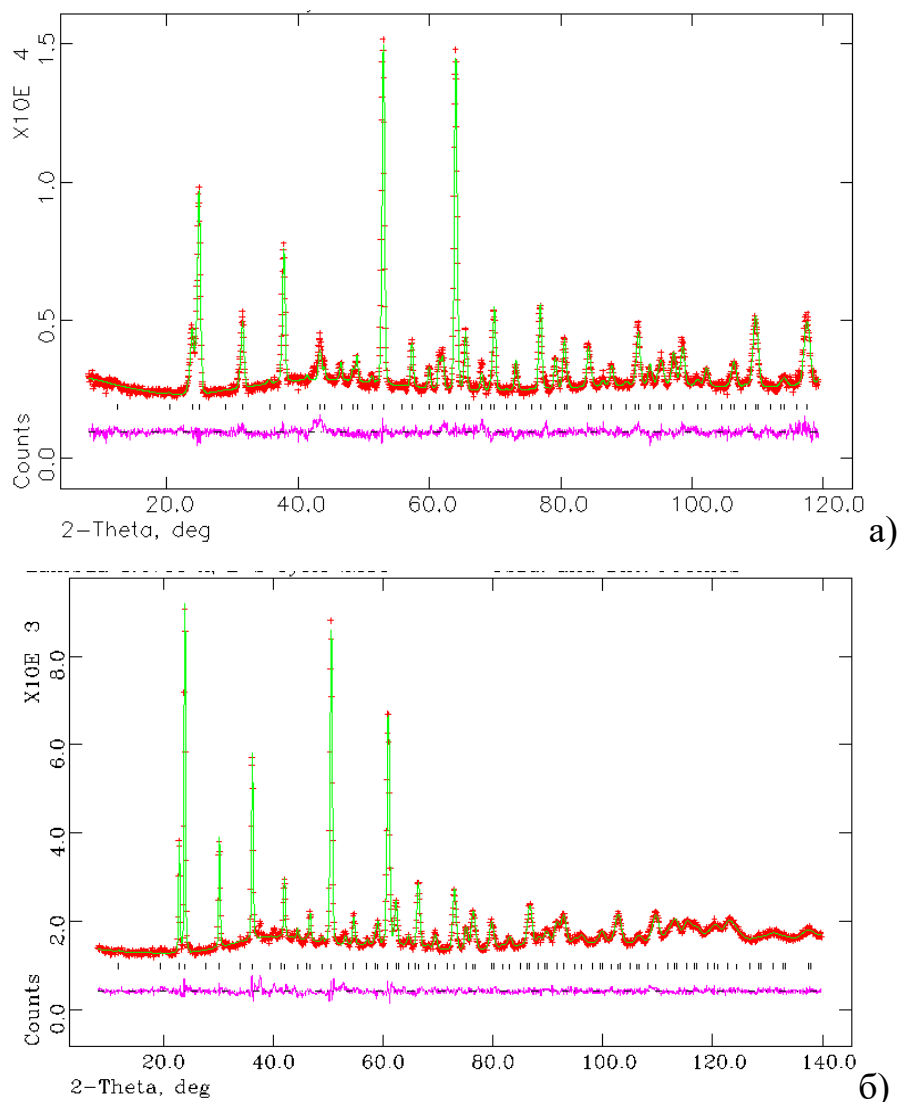


Рис. 3.28. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) нейтронографічний профілі для дейтериду  $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.25}\text{D}_{7.2}$  ( $\lambda=1.551 \text{ \AA}$ ) (а) та дейтериду  $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{5.8}$  ( $\lambda=1.47 \text{ \AA}$ ) (б).

На рис. 3.29. представлено  $1/8$  частину елементарної комірки сполук  $\eta\text{-(Ti,Zr)}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  з позначеними тетраедричними, октаедричними та трикутними типами пустот, де можуть втілюватися атоми Гідрогену. Нами використана нумерація пустот, що притаманна для всіх раніше вивчених ізоструктурних гідридів. Трикутні грані, що починають заповнюватися при зростанні вмісту Цирконію у сполуках і розташовані між октаедрами D7 та тетраедрами D1, нами позначені як T2. Результати спільного уточнення

структури всіх дейтеридів  $\eta\text{-Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y\text{D}_z$  методами рентгеноструктурного та нейтронографічного аналізу зібрані в табл. 3.15.

Розподіл атомів Гідрогену по позиціях, а також уточнена розрахунковим методом загальна кількість водню в структурах сполук наведена в табл. 3.16. Уточнені нами дані для всіх дейтеридів узгоджуються з літературними даними для дейтериду  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{OD}_{2.5}$  [77].

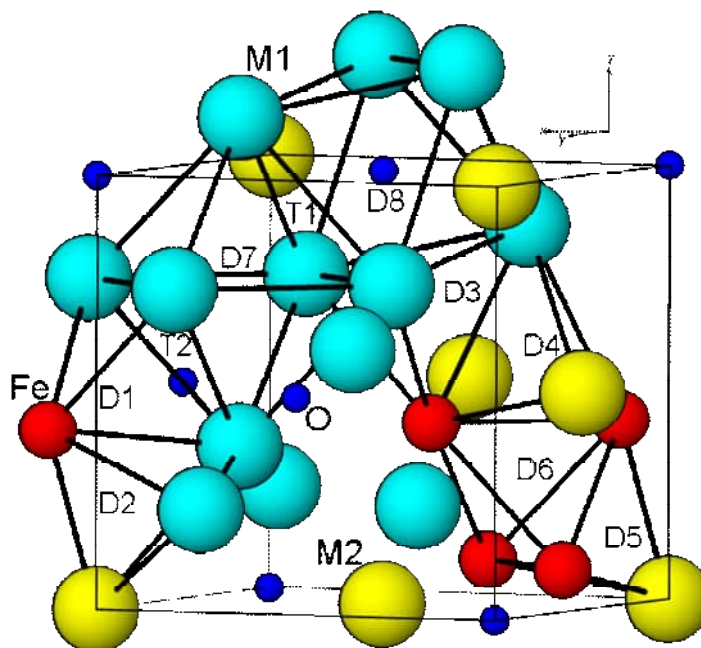


Рис.3.29. Типи пустот в структурі  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ :

M1 = Ti(Zr) в  $48f$ ; M2 = Ti(Zr) в  $16d$  позиціях;

T1 і T2 – трикутні  $[\text{M1}_3]$  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

На рис. 3.29. показані види пустот у структурі  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_y$ . Нами виявлено заповнення трикутних граней T1 та T2 (оточення  $[\text{M1}_3]$ ) між пустотами D7/D1 та D7/D8 для Zr-вмісних сполук.

Структура водневої підгратки в досліджених кисеньстабілізованих  $\eta$ -фазах повністю відповідає принципам кристалохімії гідридів:

- а) радіуси всіх заповнених атомами Гідрогену пустот перевищують 0.40 Å;  
 б) всі Н–Н віддалі щонайменше 2.0 Å;  
 в) в першу чергу заповнюються воднем пустоти, що мають в своєму оточенні гідридотвірний метал (Ti, Zr).

Однак, найбільший вплив на воденьсорбційну ємність та розподіл атомів Гідрогену у підгратці відіграє О–Н блокування, віддалі в якому мають перевищувати 2.6 Å [21].

Таблиця 3.15

Атомні параметри для насичених дейтеридів  $\eta$ -Ti<sub>4-x</sub>Zr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>y</sub>D<sub>z</sub>

		Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.25</sub> D <sub>4.9</sub>	Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.5</sub> D <sub>3.5</sub>	Ti <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.25</sub> D <sub>7.2</sub>	Ti <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.5</sub> D <sub>5.8</sub>
Атоми	<i>a</i> , Å	11.6838(1)	a= 11.6843(1)	12.4091(5)	a= 12.2982(3)
M1 в 48 <i>f</i>	<i>x</i>	0.3194(4)	0.3159(1)	0.3139(4)	0.3143(5)
	U <sub>iso</sub>	0.013(2)	0.0112(4)	0.004(1)	0.009(2)
	<i>n</i>	1.0(–)	1.0(–)	0.336(5)Ti 0.664(5)Zr	0.331(7)Ti 0.669(7)Zr
M2 в 16 <i>d</i>	U <sub>iso</sub>	0.01(–)	0.016(1)	0.01(–)	0.009(3)
	<i>n</i>	0.854(4)Ti 0.146(4)Fe	0.948(3)Ti 0.052(3)Fe	0.993(5)Ti 0.007(5)Zr	1.0(–)Ti
Fe в 32 <i>e</i>	<i>x</i>	0.7060(1)	0.70647(4)	0.70004(9)	0.7010(1)
	U <sub>iso</sub>	0.0152(8)	0.0088(3)	0.0094(4)	0.0142(8)
	<i>n</i>	1.0(–)	1.0(–)	1.0(–)	1.0(–)
O в 16 <i>c</i>	U <sub>iso</sub>	0.018(5)	0.011(1)	0.01(–)	0.0141(5)
	<i>n</i>	<b>0.348(7)</b>	<b>0.558(3)</b>	<b>0.24(1)</b>	<b>0.54(3)</b>
	<i>r</i> <sub>i</sub> , Å	0.77	0.74	0.78	0.76
D1 в 32 <i>e</i>	<i>x</i>	–	–	–	0.033(1)
	U <sub>iso</sub>				0.026(1)
	<i>n</i>				<b>0.149(9)</b>
	<i>r</i> <sub>i</sub> , Å				0.45
D(T1) в 32 <i>e</i>	<i>x</i>	–	–	0.0648(5)	0.062(4)
	U <sub>iso</sub>			0.0192(8)	0.026(1)
	<i>n</i>			<b>0.266(8)</b>	<b>0.048(9)</b>
	<i>r</i> <sub>i</sub> , Å			0.36	0.35
D(T2) в 32 <i>e</i>	<i>x</i>	–	–	0.185(4)	–
	U <sub>iso</sub>			0.0192(8)	
	<i>n</i>			0.035(6)	
	<i>r</i> <sub>i</sub> , Å			0.37	
D2 в 192 <i>i</i>	<i>x</i>	0.492(3)	0.499(1)	0.4800(5)	0.4806(7)
	<i>y</i>	0.575(3)	0.558(2)	0.5721(6)	0.5675(7)

	$z$ $U_{\text{iso}}$ $n$ $r_i, \text{Å}$	0.362(3) 0.019(1) <b>0.038(3)</b> 0.35	0.352(1)  <b>0.033(1)</b> 0.36	0.3617(5) 0.0192(8) <b>0.217(2)</b> 0.44	0.3621(6) 0.026(1) <b>0.201(5)</b> 0.42
D3 в 96g	$x$ $z$ $U_{\text{iso}}$ $n$ $r_i, \text{Å}$	0.2788(2) 0.1496(2) 0.019(1) <b>0.652(7)</b> 0.41	0.2792(1) 0.1515(2) 0.0146(7) <b>0.442(3)</b> 0.41	0.2839(2) 0.1566(4) 0.0192(8) <b>0.566(5)</b> 0.48	0.2810(4) 0.1554(5)  <b>0.434(7)</b> 0.46
D7 в 8a	$U_{\text{iso}}$ $n$ $r_i, \text{Å}$	0.048(4) <b>0.99(2)</b> 0.83	0.036(1) <b>0.990(8)</b> 0.77	0.0192(8) <b>0.35(2)</b> 0.80	0.057(6) <b>0.81(4)</b> 0.77
R-фактор	$R_p, \%$ $R_{wp}, \%$ $\chi^2$	3.54 4.77 2.33	2.69 3.83 2.00	3.06 3.84 1.841	3.24 2.49 1.869
Уточнений склад		Ti <sub>3.85(1)</sub> Fe <sub>2.15(1)</sub> O <sub>0.35(1)</sub> D <sub>4.87(9)</sub>	Ti <sub>3.948(3)</sub> Fe <sub>2.052(3)</sub> O <sub>0.558(3)</sub> D <sub>3.54(3)</sub>	Ti <sub>2.00(2)</sub> Zr <sub>2.00(2)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.24(1)</sub> D <sub>6.78(9)</sub>	Ti <sub>1.99(2)</sub> Zr <sub>2.01(2)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.54(3)</sub> D <sub>5.8(2)</sub>
Уточнений а к-ть D		4.87(9)	3.54(3)	6.78(9)	5.8(2)

В роботі використовуються позначення пустот наявних в структурі (Ti,Zr)<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (D1-D8 ) запропонованих Вестлейком [48]. В нашому випадку атоми водню заповнюють тетраедричні пустоти [M<sub>3</sub>Fe] - D1(32e), D2(192i) та D3(96g) та октаедричну пустоту [M<sub>6</sub>] – D7(8a). Інші типи пустот, а саме тетраедричні [M<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] – D4; [MFe<sub>3</sub>] – D6 та [Fe<sub>4</sub>] – D5 є несприятливими для втілення атомів Гідрогену. Розміри цих пустот залежать від ступеня заміни Титану на Цирконій. Так позиції D2 та D3, що найбільше заповнені, в сполуках на основі титану мають радіуси  $r_i = 0,035$  нм та  $r_i = 0,041$  нм. В заміщених цирконієм сполуках вони становлять відповідно  $r_i = 0,042$ - $0,044$  нм та  $r_i = 0,046$  –  $0,048$  нм.

Розподіл атомів Гідрогену в пустотах дейтеридів  $\eta\text{-Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y\text{D}_z$ 

Тип пустоти	Атомне оточення	К-ть атомів водню на комірку				
		$\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{2.5}\text{D}_{2.5}$	$\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{3.5}$	$\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.25}\text{D}_{4.9}$	$\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{5.8}$	$\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.25}\text{D}_{6.8}$
D1 ( $32e_1$ )	(Ti,Zr) <sub>3</sub> Fe		–	–	4.77	–
T1 ( $32e_2$ )	(Ti,Zr) <sub>3</sub>		–	–	–	1.12
T2 ( $32e_3$ )	(Ti,Zr) <sub>3</sub>		–	–	1.54	8.51
D2 ( $192i$ )	(Ti,Zr) <sub>3</sub> Fe	18.7	6.53	7.30	38.59	41.66
D3 ( $96g_1$ )	(Ti,Zr) <sub>3</sub> Fe	8.7	41.95	62.59	41.66	54.34
D4 ( $96g_2$ )	(Ti,Zr) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>		–	–	–	–
D5 ( $8b$ )	Fe <sub>4</sub>		–	–	–	–
D6 ( $32e_4$ )	(Ti,Zr)Fe <sub>3</sub>		–	–	–	–
D7 ( $8a$ )	(Ti,Zr) <sub>6</sub>	8	8	8	6.48	2.83
D8 ( $16c$ )	(Ti,Zr) <sub>6</sub>	–	–	–	–	–
Заг. к-ть водню		35.4	56.48	77.86	93.04	108.46

Заповнення Гідрогеном октаедрів (Zr,Ti)<sub>6</sub> відбувалось у всіх сполуках  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  та  $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_x$  ( $x=0.25; 0.5$ ). Діаграми на рис. 3.30 ілюструють розподіл атомів Дейтерію у насичених дейтеридах по відповідних пустотах.

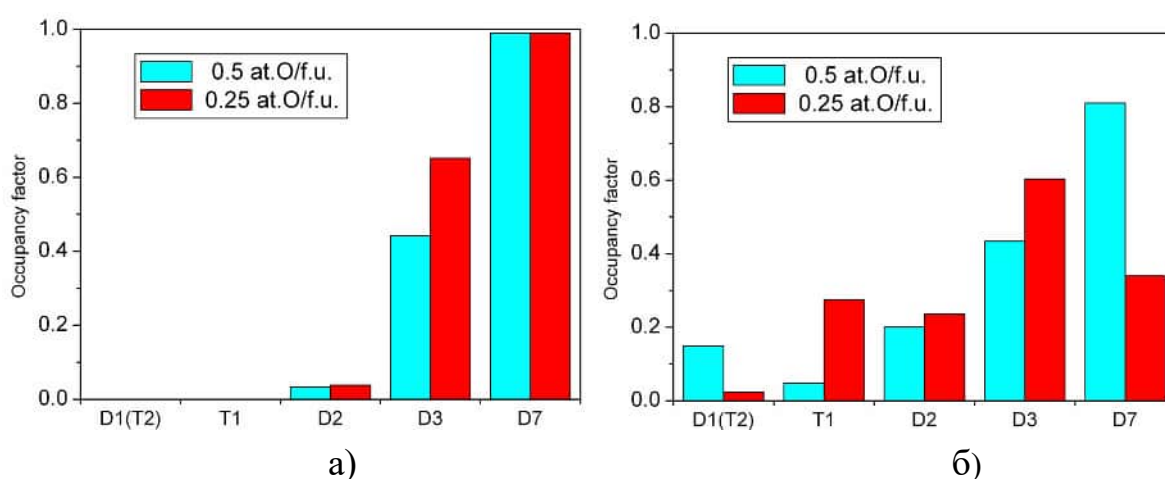


Рис.3.30. Діаграма розподілу атомів дейтерію в структурах дейтеридів:

- $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.25}\text{D}_{4.9}$  and  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{3.5}$  (а)
- $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.25}\text{D}_{7.2}$  and  $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{D}_{5.8}$  (б)

Узагальнюючи результати структурних досліджень дейтеридів  $\eta$ - $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_yD_z$ , слід відмітити, що їх воднева підґратка аналогічно до раніше вивчених ізоструктурних дейтеридів є невпорядкованою. Це спричинено частковим заповненням атомами Дейтерію кисневих позицій в октаедричних пустотах. Через відштовхувальну взаємодію між атомами водню (H – H блокування) та між атомами кисню та водню (O–H блокування) інші пустоти також є частково заповненими. Заповнення цих октаедричних пустот при зменшенні кисню в сполуках призводить до збільшення кількості пустот, що можуть заповнюватися атомами Гідрогену.

Наприклад, при гідруванні сполуки  $Ti_4Fe_2O_x$  є лише два типи достатньо великих пустот (D7 і D3) з розмірами ( $\geq 0.40 \text{ \AA}$ ), можливих для заповнення атомами Гідрогену. Вміст Гідрогену в сполуках можна виразити формулою  $C_H = (n_{D7} + n_{D3} \times (1-x)) / 16$ , де  $C_H$  – ємність на формульну одиницю;  $x$  – вміст Оксигену;  $n_i$  – кратність позиції ( $n_{D7}=8$ ,  $n_{D3}=96$ ). Значення воденьсорбційної ємності обчислені за цією формулою добре узгоджуються з експериментальними даними. Зниження вмісту Гідрогену в гідридах при зростанні вмісту Оксигену пояснюється самотблокуванням позицій D3, заповнення яких при вмісту Оксигену 1 ат. О /ф.оу стає неможливим.

Зменшення воденьсорбційної ємності, яке спостерігається при збільшенні вмісту кисню в сполуках, супроводжується зростанням питомого розширення елементарної комірки. Для дейтериду  $Ti_4Fe_2O_{0.25}D_{4.9}$  воно становить  $1.77 \text{ \AA}^3$ , а для дейтериду  $Ti_4Fe_2O_{0.5}D_{3.5}$  -  $2.51 \text{ \AA}^3$  при практично однакових об'ємах їх елементарних комірок. Схожий ефект ми спостерігали раніше при гідруванні сполук  $Zr_3NiO_x$ .

Кисневе модифікування окрім впливу на структуру та воденьсорбційні властивості, суттєво впливає і на фізико-хімічні властивості сполук: полегшує активацію сплавів Ti–Fe та зменшує схильність до диспропорціонування сполук  $Zr_2Fe$  під час процесів сорбції-десорбції водню.

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. Спочатку, коли ми витримували сплави при температурі  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  та тиску водню  $0.1 \text{ Мра}$  протягом бажаного

результату досягнути не вдалося: зразки залишилися однофазними. Однак, при більш суворих умовах гідрування, а саме тиску водню 0.5 МПа при температурі 750°C протягом 2-х годин зразок з меншим вмістом Оксигену частково диспропорціонував.

Рентгенівські дифрактограми зі свіждиспропорціонованого матеріалу демонструють окрім основної фази  $Ti_4Fe_2O_x$  появу ще трьох додаткових фаз -  $TiH_2$ ,  $TiO$  та  $TiFe$  (рис. 3.31 б). Зразок же з більшим вмістом кисню за тих самих умов залишився однофазним (рис. 3.31 а).

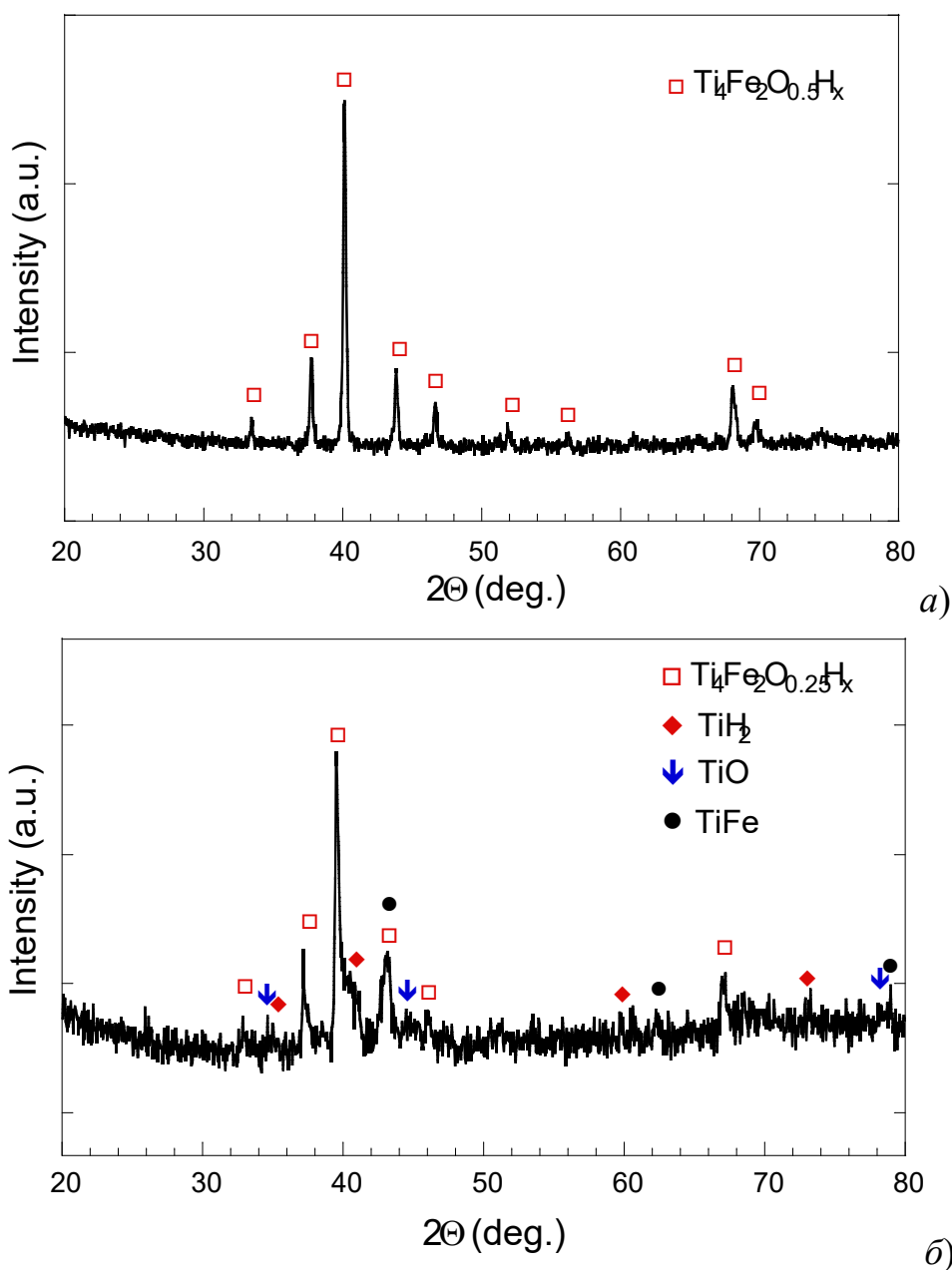


Рис. 3.31. Рентгенівські дифракційні профілі диспропорціонованих у водні зразків  $Ti_4Fe_2O_{0.5}$  (а) та  $Ti_4Fe_2O_{0.25}$  (б) при температурі 750°C ( $P_{H_2} = 0.5$  МПа, 2 год.).

Для сполуки  $\text{TiZr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}$  виявлено перерозподіл атомів Оксигену при гідруванні. Нейтронографічне дослідження кристалічної структури дейте-риду  $\text{TiZr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.5}$  показало, що Гідроген (Дейтерій) індукує такий перерозподіл між різними типами октаедрів  $(\text{Zr},\text{Ti})_6$ . Подібне явище ми спостерігали для інших кисеньстабілізованих сполук:  $\eta\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}$  [196],  $\eta\text{-Zr}_3\text{V}_3(\text{B},\text{O})_x$  та  $\text{Zr}_3\text{MO}_x$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), які будуть розглянуті в розділі 3.4. Окрім цього в дейтериді  $\text{TiZr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.3}$  виявлено суттєве заповнення трикутних граней T1 та T2 (оточення  $[\text{M}1_3]$ ) між пустотами D7/D1 та D7/D8 (16,96 та 2,69 D/ф.о. відповідно). Це стає можливим завдяки заміщенню  $\text{Ti}\rightarrow\text{Zr}$  та розширенню вихідної металеві матриці, що робить навіть трикутні грані сприятливими для втілення атомів Дейтерію (Гідрогену).

Воднева підгратка всіх досліджених гідридів, як і у випадку інших раніше досліджених гідридів  $\eta$ -фаз, є неупорядкованою. Причиною цього є часткове заповнення позицій кисню в октаедричній пустоті. Через наявність відштовхувальних взаємодій між атомами Гідрогену (ефект Н–Н блокування) та атомами кисню і водню (О–Н блокування) решта пустот заповнюються також частково. Тому при зменшенні вмісту кисню у сполуках зростає кількість пустот, сприятливих для втілення атомів Гідрогену.

Наприклад, воденьсорбційну ємність (ат. Н/ф.о.) сполуки  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ , де лише два типи пустот D7 та D3 мають необхідні розміри для втілення водню ( $r \geq 0,040$  нм), можна виразити рівнянням:  $C_{\text{H}}=(n_{\text{D7}}+n_{\text{D3}}\times(1-x))/16$ ; де  $x$  – вміст кисню,  $n_i$  – кратність пустоти ( $n_{\text{D7}}=8$ ,  $n_{\text{D3}}=96$ ). Значення ємності розраховані за цим рівнянням повністю збігаються з експериментальними даними. Зменшення воденьсорбційної ємності при збільшенні вмісту кисню пояснюється блокуванням атомами кисню пустоти D3, заповнення якої при значенні 1 O at./f.u стає неможливим. При зменшенні воденьсорбційної ємності, яке спостерігається при збільшенні вмісту Оксигену, 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  $0,177 \text{ nm}^3$ , а для гідриду  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{H}_{3.5}$  –  $0,251 \text{ nm}^3$ , причому об'єм елементарної комірки вихідних сполук є практично однаковий. Схожий ефект спостерігався нами при дослідженні сплавів  $\text{Zr}_3\text{NiO}_x$ , але тут він проявляється чіткіше, що пояснюється типом кристалічної структури, який характеризується більшою кратністю.

Крім впливу на структуру та воденьсорбційну ємність кисневе модифікування дозволяє контрольовано впливати на фізико-хімічні властивості сплавів. Зокрема, введення кисню полегшує активацію сплавів Ti – Fe, а також зменшує схильність до диспропорціонування сплавів Ti/Zr-Fe в процесі абсорбції-десорбції водню.

Виявлене в даній роботі існування неперевного твердого розчину  $\eta\text{-Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$  з широкою областю гомогенності за Оксигеном дозволяє цілеспрямовано змінювати водень-сорбційні характеристики цих матеріалів від гетерних ( $\eta\text{-Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ) до таких, що властиві типовим акумуляторам водню ( $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ).

### **3.2.2. Дослідження інтерметалічних фаз $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ та аналіз кристалічної структури дейтеридів $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{D}_y$**

В системі Hf–Fe–O може утворюватися  $\eta$ -фаза складу  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  зі структурою типу  $\eta\text{-Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  (похідною включення від типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ). Ця фаза викликає інтерес в якості можливого ефективного поглинача водню низького тиску. Сполуки  $\eta\text{-Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  утворюються при температурі вище  $1270 \text{ K}$ , характеризується широким інтервалом зміни вмісту кисню ( $x=0.3\dots0.6$ ) та кристалізуються в структурі похідної втілення до типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ( $\eta\text{-Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ). В той же час за відсутністю Оксигену сполука з тим самим співвідношенням Hf/Fe утворюється сполука  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ , яка кристалізується в тому самому структурному типі, на відміну від  $\text{Zr}_2\text{Fe}$ , що існує в діапазоні

температур 1120 – 1220 К та кристалізується в структурі типу  $\text{CuAl}_2$ . Хоча обидва ці матеріали є ефективними абсорбентами водню, стабілізована киснем  $\eta$ -фаза виявляє цікаві відмінності при наводнюванні.

Наводнювання відпалених при 1270 К зразків  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  та  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  призвело до утворення гідридів зі збереженням структури  $\eta$ -фази з параметрами  $a=12,34\text{-}12,84$  Å. А, отже, було доцільним дослідити детально структуру та воденьсорбційні властивості  $\eta$ -фаз  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  в залежності від вмісту Оксигену, а також ті споріднені сполуки, які можуть утворюватися без включення неметалевих атомів.

### *Кристалічна структура $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$*

На рис. 3.32. наведено фрагмент елементарної комірки для сполуки  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Ця сполука містить щонайменше 50% гідридотвірного металу і тому може бути ефективним гетерним матеріалом. Ми використовуємо нумерацію пустот у цій структурі як і в попередніх досліджених ізоструктурних сполуках  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  та  $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$  запропоновану Вестлейком для даного класу сполук, зокрема 6 відомих типів тетраедричних пустот (D1-D6). Крім цього, нам вдалося виділити ще кілька додаткових пустот можливих для втілення атомів Гідрогену.

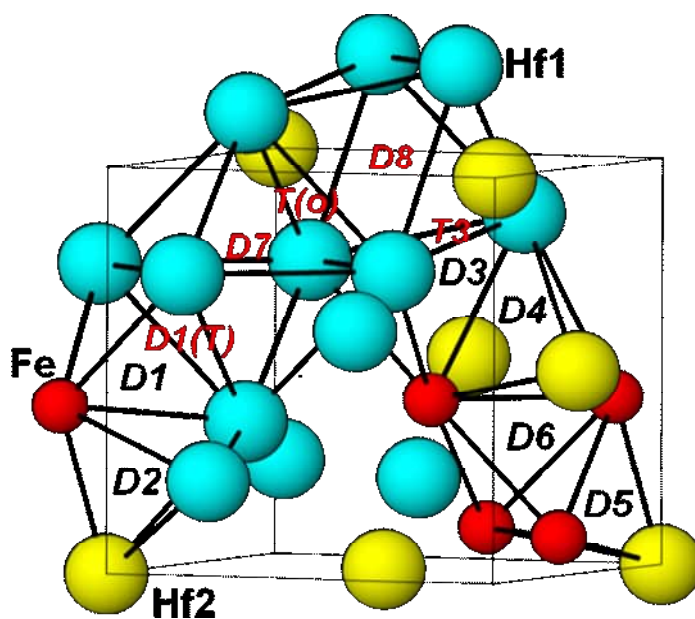


Рис.3.32. Типи пустот в структурі  $\text{Hf}_2\text{Fe}$

Слід відмітити, що пустота D<sub>4</sub> дещо відрізняється від запропонованої Веслейком і є трішки зміщена в центр трикутні біпіраміди Hf(Zr)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>. Встановлено, що розчинення Оксигену не суттєво збільшує параметри ґратки цих сполук. Однак воденьсорбційна ємність досліджених субоксидів монотонно зменшується із зростанням вмісту Оксигену.

Раніше кристалічну структуру вдалося встановити лише при низьких температурах, причому віддалі Hf-Hf віддалі D4 були надто короткими. Нам вдалося вивчити цю структуру при кімнатній температурі. Ренгенографічні та нейтронографічні профілі для дейтериду Hf<sub>2</sub>FeD<sub>4</sub> представлені на рис.3.33, а кристалографічні дані наведені в Табл.3.17.

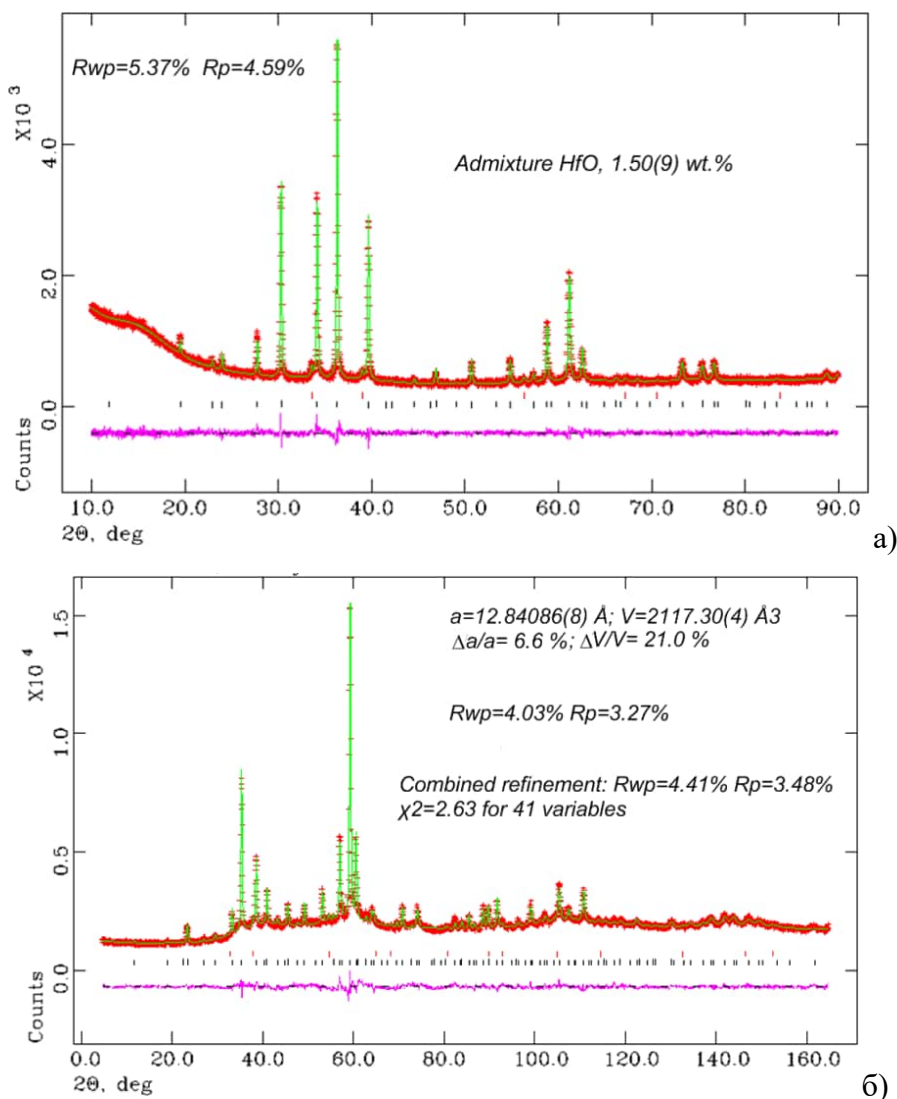


Рис. 3.33. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) ренгенографічний (а) та нейтронографічний (б) профілі для дейтериду Hf<sub>2</sub>FeD<sub>4</sub>.

Кристалографічні параметри для дейтериду  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$ (ПГ  $Fd-3m$ ;  $a = 12.84085(8) \text{ \AA}$  ,  $V = 2117.29(4) \text{ \AA}^3$  ;  $R_{wp} = 4.41\%$   $R_p = 3.48\%$   $\chi^2 = 2.63$ )

Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{ISO}}$	S.O.F.
Hf1	48 <i>f</i>	0.3190(1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	2.90*	1.0(-)
Hf2	16 <i>d</i>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	9.72*	1.0(-)
Fe1	32 <i>e</i>	0.2947(1)	$x$	$x$	10.99*	1.0(-)
D1	32 <i>e</i>	0.1911(2)	$x$	$x$	7.53*	0.611(5)
T(o)	32 <i>e</i>	0.0664(4)	$x$	$x$	3.04(5)	0.311(5)
D2	192 <i>i</i>	0.2648(2)	0.1876(3)	0.3657(2)	3.04(5)	0.248(2)
D3	96 <i>g</i>	0.2774(2)	$x$	0.1312(4)	13.4*	0.407(4)
D4'	48 <i>f</i>	0.496(1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	3.04(5)	0.100(4)
D8	16 <i>c</i>	0	0	0	3.04(5)	0.306(6)

Порівняння результатів уточнення кристалічної структури  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$  з літературними даними виявило схожість водневої підґратки лише з двома характерними відмінностями.

По-перше, атоми Дейтерію в позиції D4 розташовані не в тетраедричних пустотах  $\text{Hf}_2\text{Fe}_2$  ( при віддалі D4–Hf2 = 1.6  $\text{ \AA}$ ), а на грані між сусідніми тетраедрами  $\text{Hf}_2\text{Fe}_2$  , тобто в центрі трикутної біпіраміди  $\text{Hf}_2\text{Fe}_2$ . Такий зсув атома Дейтерію призводить до зростання міжатомних віддалей D4–Hf2 до 2  $\text{ \AA}$ .

По-друге, атоми Дейтерію частково заповнюють 6 пустот замість 4 у раніше дослідженій структурі дейтериду. Оскільки ми проводили експеримент за кімнатної температури, а не при 10 К, на вдалося виявити особливості структури водневої підґратки.

Слід також відзначити, що для деяких атомів в структурі дейтериду (Hf2, Fe, D1 та D3) виявлені в 2-4 рази більші значення параметрів атомного зсуву (табл. 3.18 ). Раніше анізотропія була виявлена лише для 2 атомів -

Hf2 та Fe. Структура металічної підґратки з анізотропно зміщеними атомами представлена на рис. 3.34.

Таблиця 3.18.

Параметри анізотропного атомного зсуву для дейтериду  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$

АТОМ	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{12}$	$u_{13}$	$u_{23}$
Hf1	4.25(5)	2.23(2)	2.23(2)	0	0	0.01(8)
Hf2	9.72(8)	9.72(8)	9.72(8)	7.8(1)	7.8(1)	7.8(1)
Fe1	10.99(6)	10.99(6)	10.99(6)	6.23(8)	6.23(8)	6.23(8)
D1	7.5(1)	7.5(1)	7.5(1)	2.6(2)	2.6(2)	2.6(2)
D3	2.5(1)	2.5(1)	35.3(8)	0.0(2)	0	0

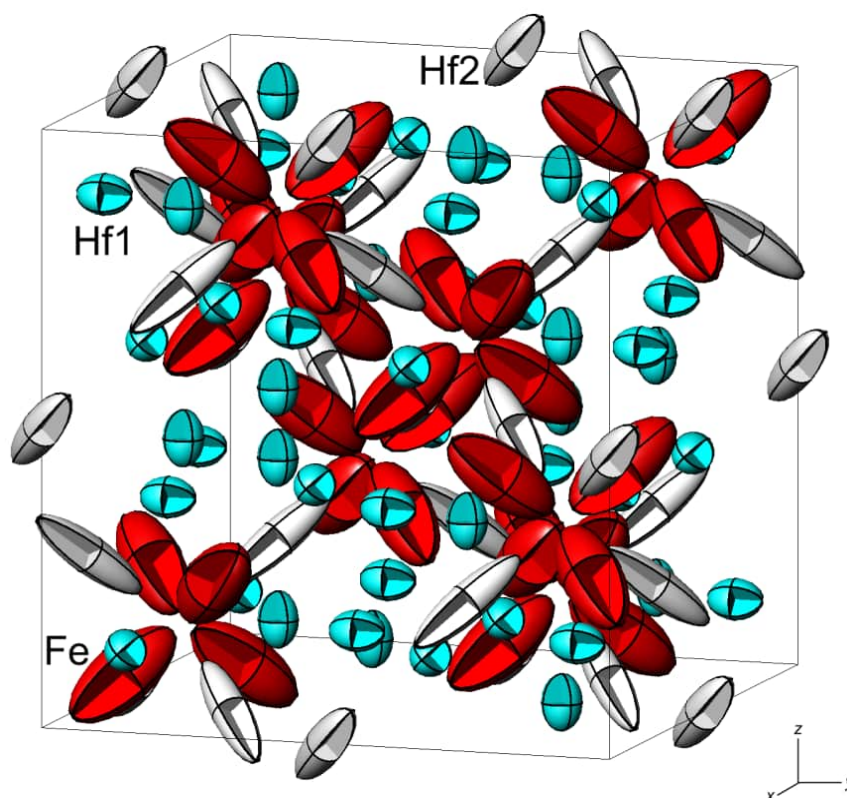


Рис.3.34. Металічна підґратка  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$  із наведеними еліпсоїдами атомного зсуву.

Такі видовжені еліпсоїди атомного зсуву можна інтерпретувати як розщеплення атомних позицій. Ми перетворили координати для цих атомів, наскільки це є можливим для просторової групи  $Fd\bar{3}m$ :

- 1) Атоми Hf2 зміщуються з позиції 16d у наполовину заповнені позиції 32e;
  - 2) Розщеплено позицію 32e для атомів Феруму на дві із сумарним заповненням 100%;
  - 3) Позиції 32e для атомів D1 також розщеплені на дві позиції 32e, які не блокуються із частковим заповненням.
  - 4) Позиція 96g розщеплена на дві позиції 96g, які не самоблокуюються.
- Результати уточнення кристалічної структури дейтериду  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$  з розщепленими позиціями атомів наведено в табл. 3.19

Таблиця 3.19.

Кристаліграфічні параметри для дейтериду  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$  з розщепленням позицій атомів

<i>Розщеплені позиції атомів</i>						
<b>Уточнений склад: 3.98(10) D/Hf<sub>2</sub>Fe</b>						
$R_{wp}=4.41\%$ $R_p=3.48\%$ $\chi^2=2.63$ ;						
Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{iso}/U_e^* \cdot 100$	S.O.F.
Hf1	48f	0.3201(1)	1/8	1/8	2.90(3)	1.0(-)
Hf2	32e	0.4834(2)	x	x	3.3(1)	<b>0.5(-)</b>
Fe1	32e	0.3057(2)	x	x	3.49(8)	<b>0.622(3)</b>
Fe2	32e	0.2664(3)	x	x	3.49(8)	<b>0.378(3)</b>
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)	1/8	1/8	4.2(1)	0.163(6)
D8	16c	0	0	0	4.2(1)	0.27(1)

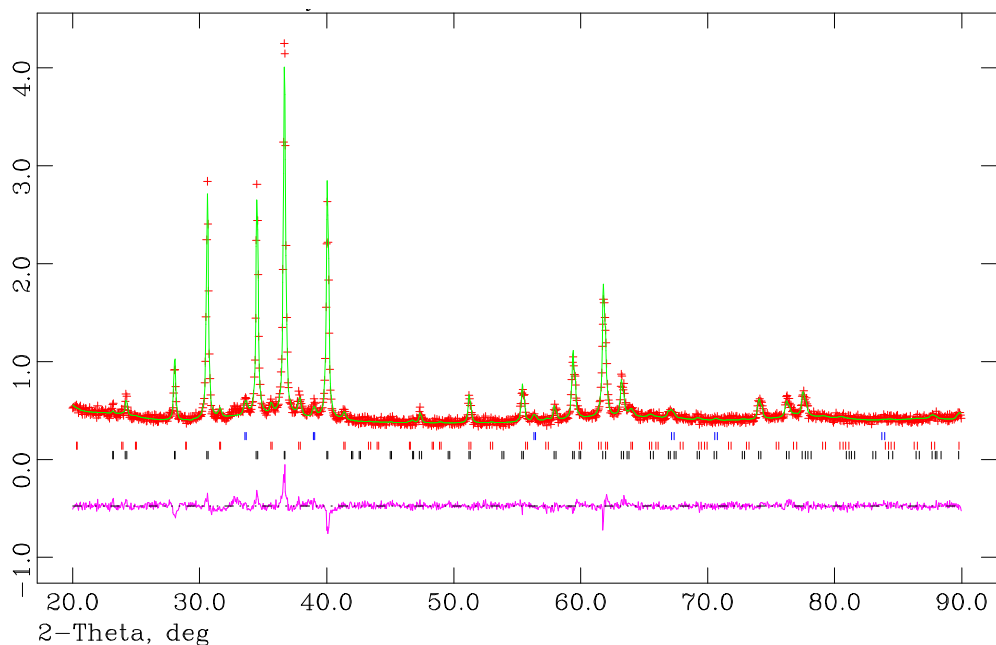
Розщеплення позицій атомів Дейтерію призводить до зміни їх оточення. Зокрема для атомів D1 і D3, які займали тетраедри  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$

зміщуються зі своїх позицій і переходять в тетраедри  $\text{Hf}_3\text{Fe}_2$  через надто короткі відстані ( $D1\text{-Fe}_2 = 1.35 \text{ \AA}$ ,  $D3\text{-Fe}_2 = 1.43 \text{ \AA}$ , відповідно).

### **Кристалічна структура $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$**

При додаванні невеликих кількостей Оксигену (0,15 ат. О /  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  ще спостерігалось явище розщеплення позицій. Причому значення воденьсорбційної ємності зменшилося на 10 % (від 1.33 Н/М для  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$  до 1.33 Н/М). Нами було синтезовано модифікований Оксигеном дейтерид  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$ .

З метою встановлення впливу кисню на його структуру та воденьсорбційні властивості було досліджено кристалічну структуру дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$  з використанням рентгенівського випромінювання та порошкової нейтронографії. Рентгенівський (а) та нейтронографічний (б) дифракційні профілі для дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$  представлені на рис. 3.35., а результати уточнення його кристалічної структури наведені в табл. 3.20



a)

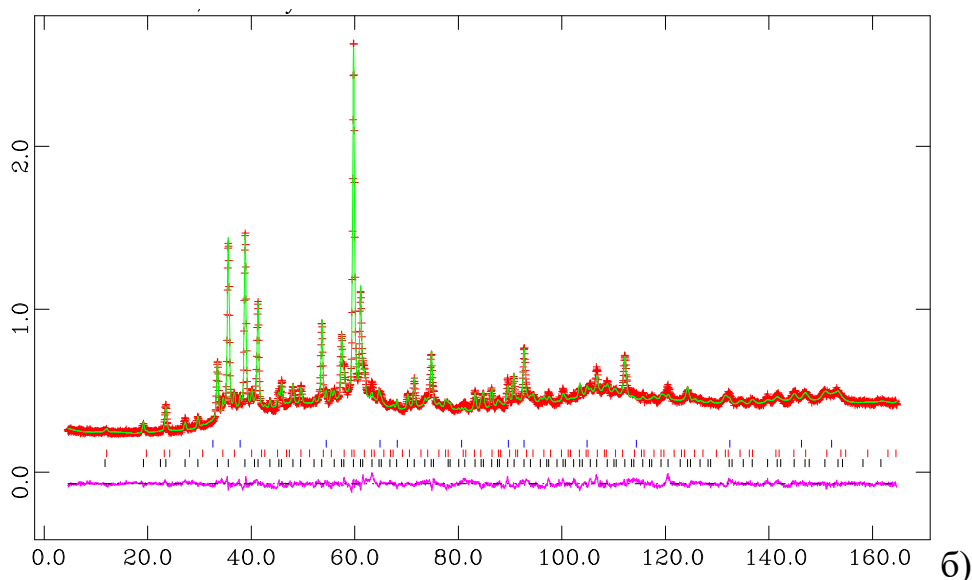


Рис.3.35 Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) рентгенографічний (а) та нейтронографічний (б) профілі для дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$  ( $R_{wp}= 3.93 \%$ ,  $R_p= 2.75 \%$ ,  $\chi^2= 3.6$ ).

Таблиця 3.20.

Кристаліграфічні параметри для дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$

(ПГ  $Fd-3m$ ,  $a= 12.73171(9) \text{ \AA}$ ;  $V= 2063.77(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\Delta a/a= 5.5 \%$ ,  $\Delta V/V=17.5\%$ )

Атом	ПСТ		$x$	$y$	$z$	Uiso	Осс.
Hf1	48f		0.32255(8)	1/8	1/8	3.47(1)	1.0(–)
Hf2	32e		0.48285(9)	$x$	$x$	2.51(6)	0.5(–)
Fe1	32e		0.3070(1)	$x$	$x$	3.99(4)	0.473(2)
Fe2	32e		0.26653(8)	$x$	$x$	3.99(4)	0.527(2)
O	16c	$\text{Hf}1_6(\text{o})$	0	0	0	1.0(–)	0.295(4)
D1	32e	$\text{Hf}1_3\text{Fe}1$	0.2018(1)	$x$	$x$	3.95(5)	0.470(2)
T1	32e	$\text{Hf}1_3$	0.1761(1)	$x$	$x$	3.95(5)	0.427(3)
D2	192i	$\text{Hf}1_2\text{Hf}2\text{Fe}1(2)$	0.2570(3)	0.1894(2)	0.3627(2)	4.80(5)	0.224(2)
D3(T)	96g	$\text{Hf}1_3$	0.2681(3)	$x$	0.0776(3)	4.80(5)	0.212(2)
D4(T)	48f	$\text{Hf}1\text{Hf}2_2\text{Fe}2(\text{tb})$	0.4879(5)	1/8	1/8	4.80(5)	0.195(3)

Модифікована киснем структура дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$  відрізняється від  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$  відсутністю розщеплення позиції D1 на позиції D8.

### **Кристалічна структура $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$**

Воденьсорбційна ємність сполуки  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}$  є найнижчою порівняно з раніше дослідженими сполуками  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  та  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}$ . Рентгенівський (а) та нейтронографічний (б) дифракційні профілі для дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{3.6}$

представлені на рис. 3.36., а результати уточнення його кристалічної структури наведені в табл. 3.21. Збільшення вмісту Оксигену призводить до дещо іншого розподілу атомів Н (D) у металічній підґратці даних сполук. Для дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{3.6}$  вже не спостерігається явище невпорядкованості атомів Hf та Fe, що пояснюється меншим вмістом Гідрогену в структурі та впорядкованою водневою підґраткою.

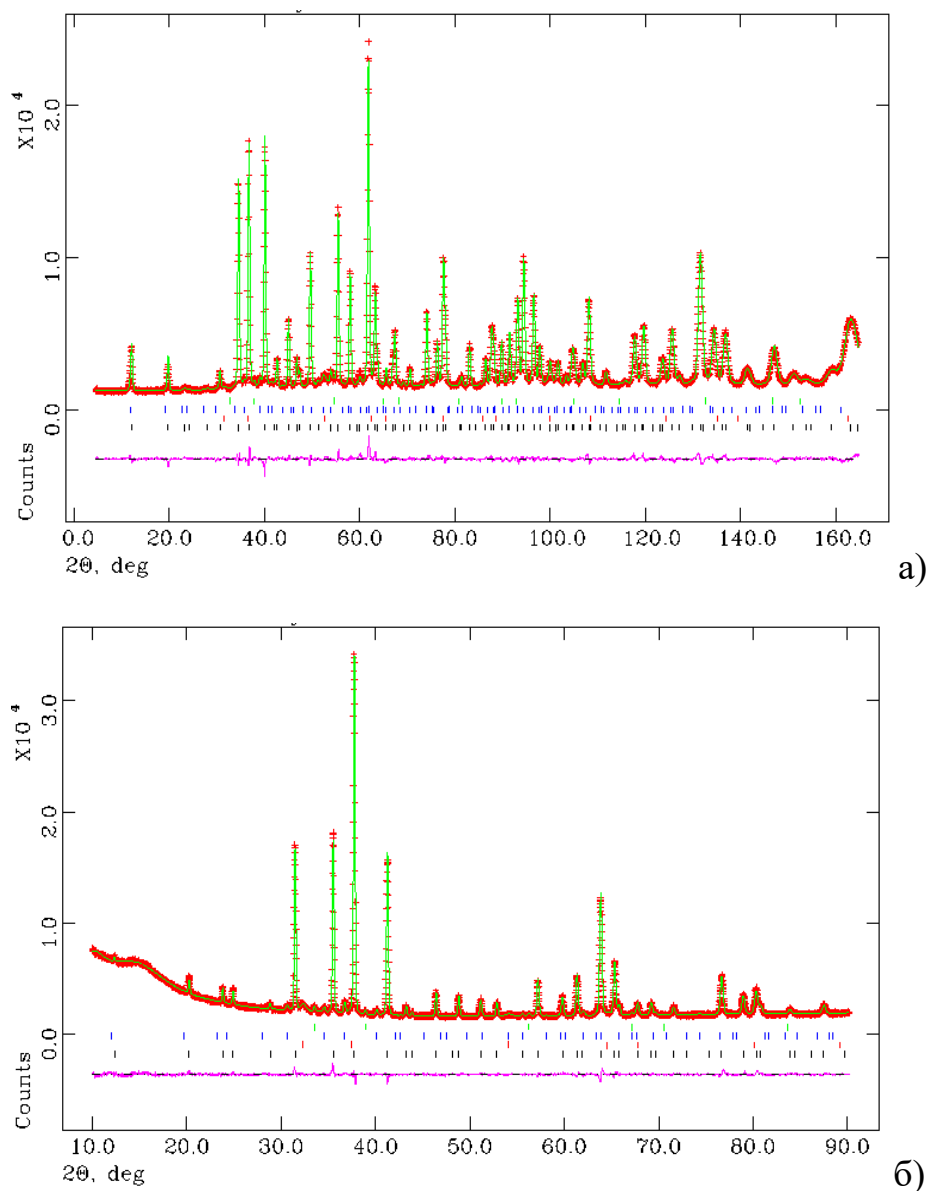


Рис. 3.36. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) рентгенографічний (а) та нейтронографічний (б) профілі для дейтериду  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{3.6}$ .

Розраховано процентний вміст основної фази  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{3.5}$  (92.7(2) мас.%) та домішкових фаз:  $\text{HfD}_2$  - 3.3(7) мас%;  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_x$  (вищий дейтерид) - 2.7(1) мас.%;  $\text{HfC(O)}$  - 1.27(5) мас.%

Таблиця 3.21.

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,  $V=1879.472(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\Delta a/a=2.3$  %,  $\Delta V/V=7.0$  %,  $R_{wp}=3.69$ %,  $R_p=2.89$ %,  $\chi^2=2.66$ )

Атом	Позиція		$x$	$y$	$z$	Uiso	Occ.
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 <sub>6</sub> (o)	0	0	0	1.51(4)	0.57(2)
D8	16c	Hf1 <sub>6</sub> (o)	0	0	0	1.51(4)	0.43(2)
D4'	48f	Hf1Hf2 <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (tb)	0.48320(7)	1/8	1/8	1.25(2)	0.866(3)
D7	8a	Hf1 <sub>6</sub> (o)	1/8	1/8	1/8	2.34(6)	1.0(-)

Подібно до сполук  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  та  $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$ , воднесорбційна ємність сполук  $\eta$ -  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  сильно залежить від вмісту Оксигену та зростає від ~3.6 Н/ф.о. для  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}$  до 7.2 Н/ф.о. для  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}$ . На відміну від інтерметалічної сполуки  $\text{Zr}_2\text{Fe}$ , яка легко диспропорціонує при наводнюванні при низькій температурі, сполука  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  достатньо стабільна та лише незначно диспропорціонує при нагріванні у водні до 1070 К.

Оскільки при збільшенні вмісту Оксигену зменшується схильність до диспропорціонування сполук  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ , можна припустити, що схильність до диспропорціонування кисеньстабілізованих сполук  $\eta$ - $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  також зростає із зменшенням вмісту кисню.

Отже, для того щоб створювати нові сполуки-накопичувачі водню, які будуть стійкіші до диспропорціонування при підвищених температурах та тисках, необхідно зрозуміти взаємозв'язок між їх кристалічною структурою та властивостями.

### 3.3. Синтез та кристалічна структура гідридів $\kappa$ -фаз на основі Цирконію зі структурою типу $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$ [140–143]

#### 3.3.1. Воденьсорбційні властивості та структурні характеристики дейтериду $\kappa\text{-Zr}_9\text{V}_4\text{SH(D)}_{\sim 23}$ .

Нижче розглянуто структурні особливості та воденьсорбційні властивості сполук зі структурою типу  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$ . Дані сполуки утворюються за невеликих концентрацій легких неметалічних атомів втілення, таких як C, O, S, Si, тощо.

Наприклад, в системах на основі  $\text{Zr}(\text{Hf}, \text{Ti})$  утворюються фази зі стехіометріями  $\text{A}_4\text{B}_2\text{O}_x\text{-A}_3\text{B}_3\text{O}_x$  та  $\text{A}_3\text{BO}_x$ , в яких вміст Оксигену змінюється в діапазоні  $x = 0 \dots 1$ , та які належать до структурних типів похідних втілення до  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ( $\eta\text{-Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ) та  $\text{Re}_3\text{B}$ , відповідно. Зміна вмісту Оксигену призводить до значних змін характеристик абсорбції-десорбції водню, зокрема:

- 1) зростає вміст кисню – зменшується воденьсорбційна ємність і навпаки ( $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ,  $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_x$ ,  $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ,  $\text{Zr}_3\text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_x$ );
- 2) можливий перерозподіл атомів Оксигену в елементарній комірниці при гідридоутворенні;
- 3) зростає стійкість до диспропорціонування при збільшенні вмісту неметалічних атомів втілення.

З метою встановлення впливу інших легких неметалевих атомів втілення на структуру та властивості гідридних матеріалів об'єктами наших нових досліджень були вибрані високотемпературні інтерметалічні сполуки на основі Цирконію та Гафнію зі структурою типу  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  (так звані  $\kappa$ -фази), які утворюються в системах  $d$ -металів за присутності  $p$ -елементів (B, P, S, Si, O, тощо). Структура металічної матриці  $\kappa$ -фаз є похідною від  $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ , де атоми  $p$ -елементів заповнюють триногально-призматичні та/чи октаедричні пустоти. Кількість втілених неметалічних атомів може змінюватися в широкому інтервалі (до стехіометрії  $\text{A}_9\text{B}_4\text{S}_4$  для  $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{S}_4$ ,  $\text{Zr}_9\text{Nb}_4\text{S}_4$ , тощо)[57-59]. Одночасне заповнення октаедричних та

тригонально-призматичних пустот атомами *p*-елементів спричинює різні властивості абсорбції десорбції водню та різні воденьсорбційні ємності.

У вихідному сплаві  $Zr_9V_4S$  основною фазою була  $\kappa$ -фаза (~97,2 %), а також виявлено незначні домішки  $\alpha$ -Zr ((~1,6 %) та  $\lambda_2$ -ZrV<sub>2</sub>(~1,6 %). Періоди ґратки гексагональної сполуки  $\kappa$ -Zr<sub>9</sub>V<sub>4</sub>S ( $a = 8.6321(5)$ ,  $c = 8.6241(7)$  Å) добре узгоджуються з літературними даними [61]. Волюметрично визначена воденьсорбційна ємність  $\kappa$ -Zr<sub>9</sub>V<sub>4</sub>S становила 1.77 Н/М, і є дещо вищою порівняно з відомими гідридними матеріалами на основі Цирконію (Zr<sub>2</sub>Fe-1.66, Zr<sub>3</sub>V<sub>3</sub>O<sub>0.6</sub>-1.6, ZrV<sub>2</sub>-1.63).

Уточнення кристалічної структури відповідного гідриду методом Рітвельда на основі рентгенографічних даних підтвердило збереження симетрії металічної матриці сполуки при гідридоутворенні (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 9.2715(2)$ ,  $c = 9.0756(4)$  Å,  $\Delta a/a = 7.3\%$ ,  $\Delta c/c = 6.1\%$ ,  $\Delta V/V = 22.1\%$ ,  $\Delta V/at.H = 2.62$  Å<sup>3</sup>). Фрагмент структури  $\kappa$ -фази  $Zr_9V_4S$  з виділеними каркасами з атомів Zr та V показаний на рис. 3.37.

Цирконієвий структурний каркас складається з двох типів октаєдрів Zr<sub>6</sub> та центрованих атомами S тригональних призм з трьома додатковими вершинами Zr<sub>16</sub>Zr<sub>23</sub>. Ванадієвий каркас містить ланцюги тетраєдрів V<sub>4</sub>. Решта об'єму елементарної комірки поділена між різними тетраєдрами, в оточенні яких є як атоми Zr, так і V.

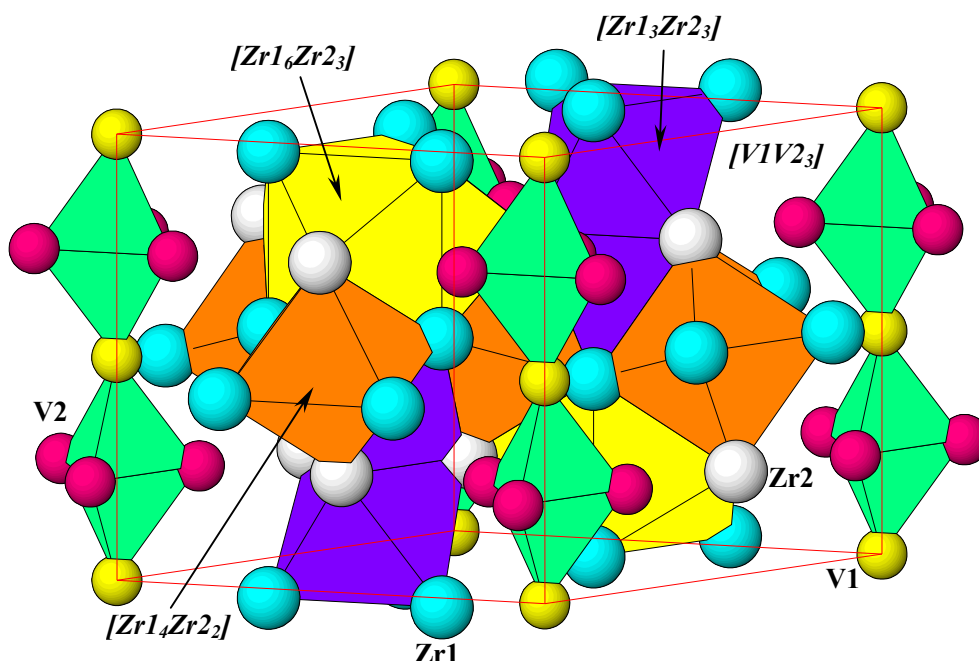


Рис. 3.37. Фрагмент кристалічної структури  $\kappa$ -фази  $Zr_9V_4S$ .

Для виявлення можливих моделей структури водневої підґратки гідриду  $Zr_9V_4SH_{-23}$  та полегшення нейтронографічного визначення його структури, було проведено аналіз типів та розмірів наявних кристалографічних пустот та сполучення між ними. Характеристики пустот в цій структурі наведені в табл. 3.22.

Встановлено, що елементарна комірка гідриду  $Zr_9V_4SH_{-23}$  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 водню в цих пустотах з урахуванням розміру пустоти (має перевищувати  $0.4 \text{ \AA}$ ) та найменшої можливої віддалі між сусідніми атомами H ( $> 2 \text{ \AA}$ ) виявив, що ці пустоти можуть вмістити не більше 18 ат. Н/ф.о., що є значно менше, ніж експериментально визначена воденьсорбційна ємність  $\sim 23$  ат. Н/ф.о. Вищої ємності можна досягти, якщо припустити заповнення атомами Н трикутників  $Zr_3$  між октаедрами  $Zr_6$ , а не в центрах цих октаедрів. Таке заповнення трикутних граней між порожніми октаедрами спостерігали в структурах  $Zr_3V_3O_{0.6}D_{9.6}$  [81] та  $Hf_2FeD_4$  [78].

Кристалографічні пустоти в структурі  $Zr_9V_4SH_{23.5}$ 

Пустота	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$r, \text{Å}$	Сусіди
Октаедричні пустоти						
$Zr_1_3Zr_2_3$	$4f_1$	$1/3$	$2/3$	0.5952	0.95	$4 \times 12k_1; 4f_1; 2 \times 6g; S^{**}$
$Zr_1_4Zr_2_2$	$6g$	$1/2$	0	0	$0.90^{e*};$ $0.75^a$	$4 \times 24l_1; 2 \times 4f_1; 2 \times S$
Тетраедричні пустоти						
$Zr_1_2Zr_2V_1$	$12j$	0.0526	0.3241	$1/4$	<b>0.51</b> <sup>***</sup>	$2 \times 24l_2; 6h; S$
$Zr_1Zr_2_2V_1$	$12k_1$	0.2083	0.4166	0.6775	0.57	$2 \times 24l_1; 12k_1; 4f_1$
$Zr_1_2Zr_2V_1$	$24l_1$	0.3290	0.0506	0.1315	<b>0.52</b>	$12j; 12k_1; 24l_2; 6g$
$Zr_1_2V_1_2$	$6h$	0.1265	0.2530	$1/4$	0.50	$2 \times 12k_2; 2 \times 12j$
$Zr_1_2V_1V_2$	$24l_2$	0.1931	0.0234	0.0694	0.49	$24l_1; 2 \times 24l_2; 12k_2$
$Zr_1V_1_2V_2$	$12k_2$	0.0809	0.1618	0.1342	<b>0.44</b>	$2 \times 24l_2; 4e; 6h$
$V_1_3V_2$	$4e$	0	0	0.1821	0.32	$4e; 3 \times 12k_2$
Трикутні пустоти						
$Zr_2_3$	$2d$	$1/3$	$2/3$	$3/4$	<b>0.52</b>	$2 \times 4f_1$
$Zr_1_3$	$4f_2$	$1/3$	$2/3$	0.0594	0.52	$4f_1$
$Zr_1_2Zr_2$	$12k_3$	0.5797	0.1594	0.462	<b>0.47</b>	$4f_1; 6g$
$Zr_1_2Zr_2$	$12k_4$	0.5626	0.1252	0.6129	0.40	$6g; S$

**Примітки:** \* індекси <sup>e</sup> та <sup>a</sup> означають екваторіальний та осевий радіуси октаедра;

\*\* поліедр  $S$  означає тригональну призму з додатковими вершинами над боковими гранями (див. рис.4), центрований атомом сірки;

\*\*\* виділені радіуси пустот, заповнені у запропонованій моделі.

Найбільш ймовірна модель структури водневої підґратки з повністю заповненими позиціями  $Zr_1_2Zr_2V_1$  ( $24l_1$ ),  $Zr_2_2V_2_2$  ( $6h$ ),  $Zr_2_3$  ( $2d$ ) та  $Zr_1_2Zr_2$  ( $12k_3$ ) дає ємність 22 ат. Н/ф.о. В цій моделі майже третина всіх атомів Н заповнюють трикутники між октаедрами  $Zr_6$ . Запропонована модель

відповідає критерію розміру порожнини ( $r_{\text{int}} = 0.44\text{--}0.52\text{\AA}$ ), ці величини є близькими до спостережених в інших гідридах сполук та сплавів Цирконію. Всі віддалі між сусідніми атомами H для цієї структурної моделі перевищують 2 Å.

Для встановлення позицій водню в структурі дейтериду, отриманого на основі однофазного сплаву, було проведено нейтронографічне дослідження, результати якого подано на рис.3.38 та в табл. 3.23.

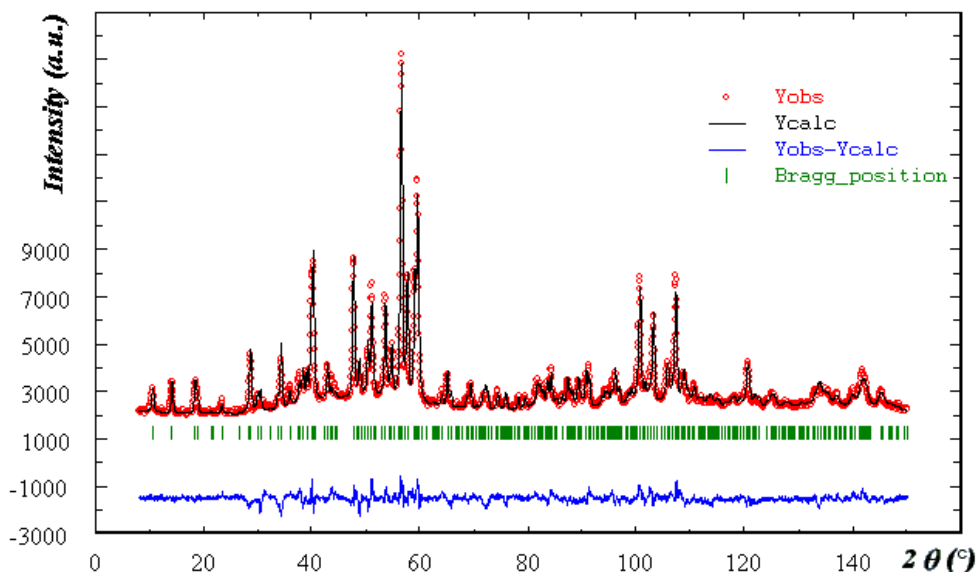


Рис. 3.38. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) профілі нейтронної дифракції дейтериду  $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{20.8(2)}$ .

Таблиця 3.23

Кристаліграфічні дані для  $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{20.8(2)}$

(ПГ  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $a=9.2779(5)$ ,  $c=9.0779(5)$  Å,  $R_{\text{wp}}=0.046$ ,  $\chi^2=6.43$ )

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{\AA}^2)$	$G$
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)	1/4	1.18(3)	1.0
S	6h	0.264(3)	0.529(3)	1/4	1.18(3)	1/3
D1	24l	0.3361(4)	0.0464(3)	0.1268(3)	1.64(3)	0.840(6)
D2	12k	0.0797(6)	0.1595(6)	0.1339(7)	1.64(3)	0.638(4)
D3	2d	1/3	2/3	3/4	1.64(3)	0.852(6)
D4	12k	0.435(1)	0.870(1)	0.366(1)	1.64(3)	0.334(0)
D5	12k	0.5890(8)	0.178(1)	0.4555(7)	1.64(3)	0.668(5)

За даними нейтронографічного експерименту підтверджено теоретичне припущення стосовно розміщення 14 атомів Дейтерію на комірку (7 ат. D/ф.о.) в трикутних гранях  $Zr_3$ . Ця структурна особливість спостерігалась і у раніше досліджених дейтеридах  $Hf_2FeD_{4.5}$ ,  $Zr_3V_3O_xD_{9.6}$  та  $Zr_3NiO_xD_y$ . Максимально можлива воденсорбційна ємність при заповненні всіх можливих пустот атомами Дейтерію може становити 25 ат. D/ф.о.

Проте, в нашому випадку відбувається лише часткове заповнення всіх позицій атомами дейтерію (не більше 85.2%) і відповідно воденсорбційна ємність є дещо меншою - 20.8(2) ат. D/ф.о. За даними нейтронографічного експерименту встановлено, що атоми Сульфору зміщуються з вихідної позиції  $2c$ . За допомогою диференційного синтезу Фур'є (рис. 3.39) виявлено, що ці атоми зсунуті з 3-кратної осі на 1.1 Å в позицію  $6g$ , заповнену на 1/3. Такий зсув атомів Сульфору відбувається, ймовірно, через відштовхувальну взаємодію D-S (всі спостережені віддалі Дейтерій – Сульфур є довшими за 2.9 Å), та дозволяє помістити атом Дейтерію в трикутну позицію D4 (рис. 3.40).

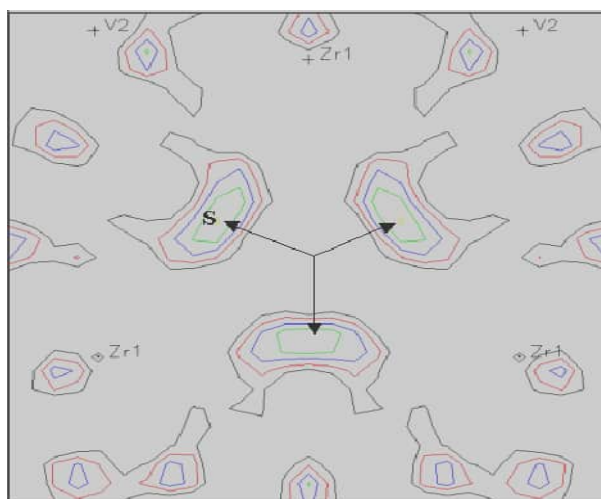


Рис. 3.39. Розщеплення позиції сірки в структурі  $Zr_9V_4SD_{21}$ , виявлене диференційним синтезом Фур'є.

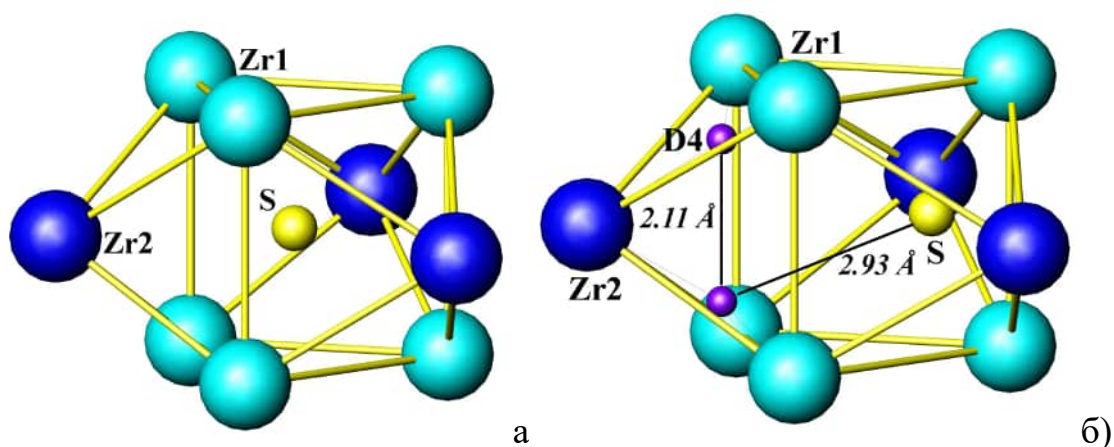


Рис. 3.40. Кластер з атомів Zr довкола атомів S в структурах  $Zr_9V_4S$  (а) та  $Zr_9V_4SD_{-21}$  (б).

### 3.3.2. Структурні дослідження гідридів $\kappa$ -фаз складу $Zr_9Mo_4NiO_x$ .

Гідрування ізоструктурних сполук  $Zr_9Mo_4NiO_x$  ( $x=0\div 3$ ) та  $Hf_9Mo_4Ge$  раніше не проводилось. Проте, вони можуть бути ефективними як матеріали–накопичувачі водню, оскільки містять значну кількість гідридотвірного металу (Zr чи Hf). Кристалографічні параметри досліджених інтерметалічних сполук та їх гідридів наведені в таблиці 3.24.

Таблиця 3.24

Кристалографічні параметри досліджених  $\kappa$ -фаз та їхніх гідридів

Склад	$a$ , Å	$\Delta a/a$ , %	$c$ , Å	$\Delta c/c$ , %	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta V/at.H$	H/M
$Zr_9Mo_4NiO_3$	8.6329(4)		8.6240(8)		556.6(2)		
$Zr_9Mo_4NiO_3H_{9.3}$	8.8193(3)	2.1	8.9070(5)	3.2	599.9(5)	2.33	0.66
$Zr_9Mo_4NiO_2$	8.6545(4)		8.6489(9)		561.0(2)		
$Zr_9Mo_4NiO_2H_{10.0}$	8.8196(5)	1.9	8.9227(9)	3.2	601.0(5)	2.00	0.71
$Zr_9Mo_4NiO$	8.7219(8)		8.5571(9)		563.7(4)		
$Zr_9Mo_4NiOH_{18.0}$	9.0588(4)	3.8	9.2592(1)	8.2	658.0(1)	2.64	1.29
$Zr_9Mo_4Ni$	8.7254(3)		8.5885(8)		566.3(1)		
$Zr_9Mo_4NiH_{15.0}$	9.024(4)	3.4	9.230(2)	7.4	650.9(1)	2.82	1.07
$Hf_9Mo_4Ge$	8.6524(7)		8.694(1)		563.7(2)		
$Hf_9Mo_4GeH_{16.0}$	8.9615(9)	3.5	9.095(1)	4.6	632.5(2)	2.15	1.14

Як видно з таблиці, воденьсорбційна ємність всіх досліджених у цьому підрозділі сполук є меншою, ніж для сполуки  $\kappa$ - $Zr_9V_4S$ . В ряду сплавів  $Zr_9Mo_4NiO_x$ , які є одночасно стабілізованими металічним (Ni) та неметалічним (O) атомами, зростання кількості втілених атомів Оксигену веде до стиснення елементарної комірки від  $566.3 \text{ \AA}^3$  для  $Zr_9Mo_4Ni$  до  $556.6 \text{ \AA}^3$  для  $Zr_9Mo_4NiO_3$ . Як і очікувалось, враховуючи блокування позицій Гідрогену атомами Оксигену, сполуки  $Zr_9Mo_4NiO_3$  та  $Zr_9Mo_4NiO_2$  мають найнижчу воденьсорбційну ємність та найменше розширення комірки при наводнюванні.

Проте, воденьсорбційна ємність сполуки  $Zr_9Mo_4NiO$  виявилась вищою за ємність безкисневої сполуки  $Zr_9Mo_4Ni$ , хоча розширення елементарної комірки є більшим в останньому випадку. Нижче подано дифракційні профілі та результати уточнення рентгенографічних даних по методу Рітвельда для сполуки  $Zr_9Mo_4NiO$  та її гідриду (рис.3.41-3.42, табл. 3.25-3.26).

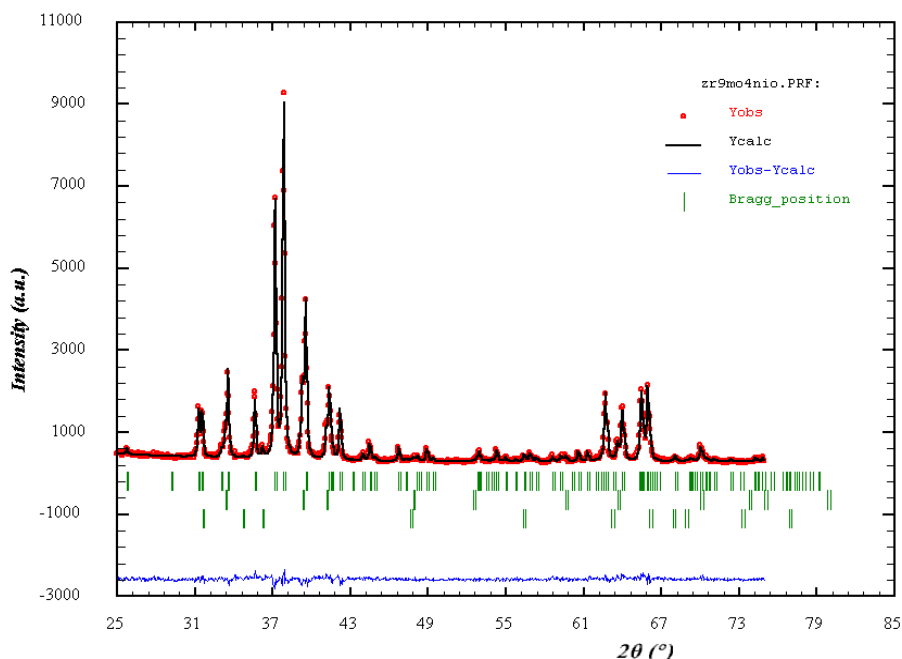


Рис. 3.41. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) профілі рентгенівської дифракції (Cu-K $\alpha$ ) для сполуки  $Zr_9Mo_4NiO$ .

Кристалографічні параметри для сполуки  $\kappa$ -Zr<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>NiO(ПГ  $P6_3/mmc$ ,  $a=8.7219(8)$ ,  $c=8.5571(9)$  Å,  $R_{wp}=0.069$ ,  $\chi^2=2.78$ )

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$	$G$
Zr1	6h	0.5427(7)	0.0854(5)	1/4	0.5	1.0
Zr2	12k	0.2017(4)	0.4033 (4)	0.0563 (3)	0.5	1.0
Mo1	2a	0	0	0	0.3(1)	1.0
Mo2	6h	0.8907 (7)	0.7815 (9)	1/4	0.3(1)	1.0
Ni	2c	1/3	2/3	1/4	1.18(3)	0.87(3)
O1	4f	1/3	2/3	0.6075 (9)	2.00	0.03(6)
O2	6g	1/2	1/2	0	2.00	0.35(1)

Як видно з результатів уточнення, наводнювання цих сплавів приводить до часткового перерозподілу атомів Оксигену між двома октаедрами Zr<sub>6</sub> (позиції 6g та 4f). В вихідному сплаві всі атоми O розташовані в октаедрах 6g, тоді як в гідриді вони рівномірно заповнюють обидва типи октаедрів. Такий перерозподіл детально описано для структур дейтеридів Zr<sub>3</sub>MO<sub>x</sub>D<sub>y</sub> [127-130].

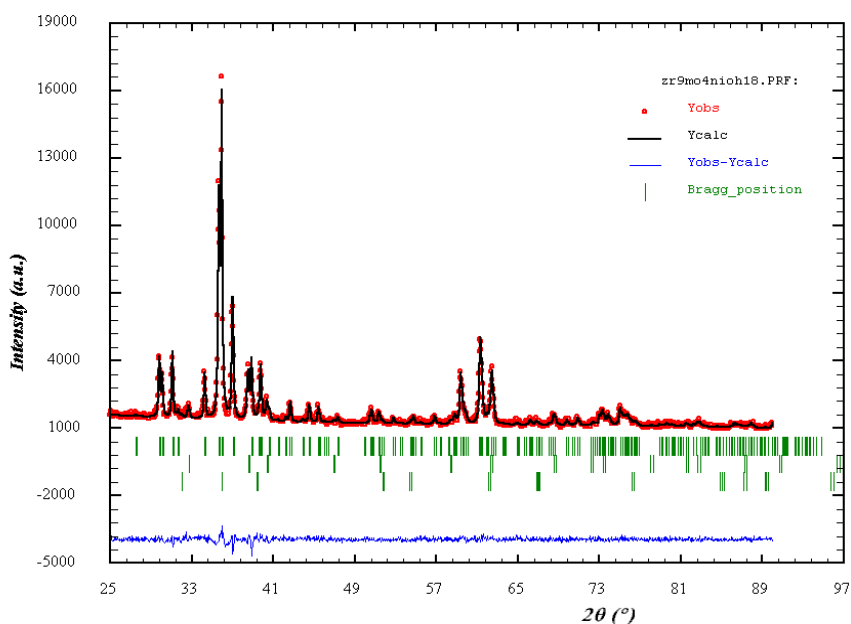


Рис. 3.42. Експериментальний (+), розрахований (—) та різницевий (внизу) рентгенографічні профілі шгідриду Zr<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>NiOH<sub>18</sub>.

Таблиця 3.26

Структура гідриду  $Zr_9Mo_4NiOH_{18}$  за даними рентгенівської дифракції

(ПГ  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $a=9.0588(4)$ ,  $c=9.2592(1)$  Å,  $R_{wp}=0.049$ ,  $\chi^2=3.89$ )

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$	G
Zr1	$6h$	0.5407(4)	0.0814(8)	1/4	0.51(2)	1.0
Zr2	$12k$	0.2004(5)	0.4007(5)	0.0513(4)	0.51(2)	1.0
Mo1	$2a$	0	0	0	0.41(6)	1.0
Mo2	$6h$	0.8982(8)	0.7965(8)	1/4	0.41(6)	1.0
Ni	$2c$	1/3	2/3	1/4	0.91(5)	0.891(3)
O1	$4f$	1/3	2/3	0.6080 (9)	2.00	0.198(2)
O2	$6g$	1/2	1/2	0	2.00	0.196(2)

Фрагмент структури сполуки  $Zr_9Mo_4NiO_x$  показаний на рис. 3.43. У структурі вихідної сполуки атоми кисню знаходяться лише в октаедрах  $B$ , тоді як в структурі гідриду вони частково заповнюють октаедри  $C$ .

На відміну від описаної та проаналізованої вище структури дейтериду  $Zr_9V_4SH_{23}$ , в випадку  $Zr_9Mo_4NiO$ , заповнення атомами Оксигену октаедрів в позиціях  $6g$  та  $4f$  може блокувати втілення атомів Гідрогену в трикутні грані, що ймовірно обмежує максимальну воденьсорбційну ємність цієї сполуки величиною 18 Н/ф.о., причому ця величина співпадає зі спостереженою у волюметричному експерименті. Для перевірки цього припущення потрібно використати нейтронографічний експеримент.

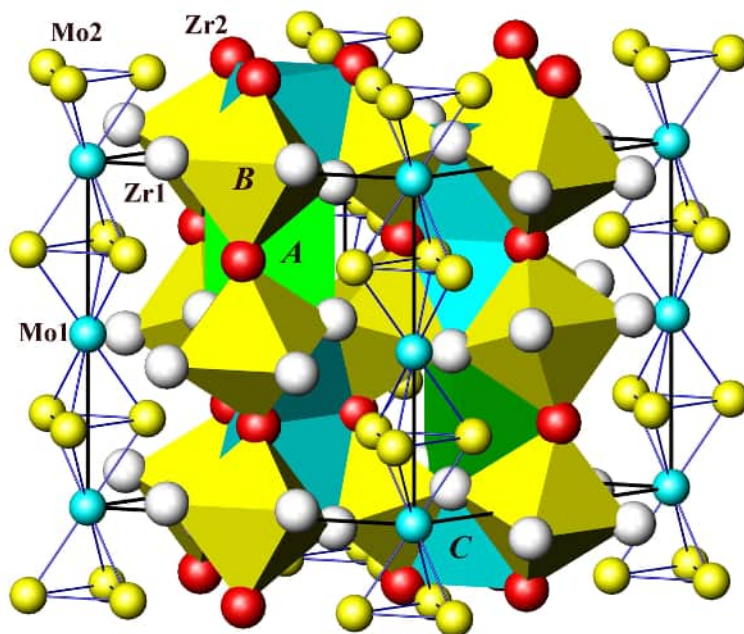


Рис. 3.43. Фрагмент структури кисеньвмісної  $\kappa$ -фази складу  $Zr_9Mo_4NiO$  (СТ  $Hf_9Mo_4V$ ). Виділені ланцюги тетраедрів з атомів Mo, а також поліедри – центровані нікелем тригональні призми  $Zr1_6$ , центровані атомами O2 октаедри  $Zr1_4Zr2_2$  (B) та центровані атомами O1 октаедри  $Zr1_3Zr2_3$  (C).

Отже, вперше синтезовані гідриди  $Zr_9Mo_4NiO_{0.3}$  та  $Hf_9Mo_4Ge$  виявили нижчу воденьсорбційну ємність, ніж ємність вище описаного  $\kappa$ -сульфіду  $Zr_9V_4S$ . Гідрування ІМС складу  $\kappa$ - $Zr_9Mo_4NiO_{0.3}$  навіть з невеликим вмістом втіленого кисню (до 1 ат.О/ф.о.) призводить до зростання воденьсорбційної ємності на 20% порівняно з безкисневим зразком. Але подальше збільшення вмісту кисню (до 3 ат.О/ф.о.) призводить до різкого падіння воденьсорбційної ємності.

Порівняння цих результатів зі структурними даними для дейтериду  $Zr_9V_4SD_{23}$  дозволяє припустити, що присутність атомів Оксигену в октаедричних порожнинах блокує заповнення атомами водню трикутників  $Zr_3$ , зменшуючи максимальну ємність сполук на 25%.

### 3.3.3. Дослідження кристалічної структури дейтериду $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>16.8</sub>

В даному підрозділі наведені результати визначення кристалічної структури дейтериду на основі сполуки  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>Si методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії.

Методом рентгеноструктурного аналізу виходячи з потрійної діаграми стану системи Hf–Mo– Si у вихідному зразку нами виявлено 4 додаткові фази: Hf<sub>2</sub>Si (ПГ. *I4/mcm*,  $a = 6.5268(8)$ ,  $c = 5.212(1)$  Å), HfMo<sub>2</sub> (ПГ *Fd-3m*,  $a = 7.5696(6)$  Å) та  $\beta$ -Hf<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub> (ПГ *Im-3m*,  $a = 3.4167(3)$  Å).

Виходячи із уточнення кристалічної структури вихідного сплаву методом Рітвельда по рентгенівських даних масовий вміст сполуки  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>Si у вихідному зразку становить ~ 60 %. Рентгенівські дифракційні профілі для вихідної сполуки  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>Si представлено на рис.3.44, а відповідні кристалографічні параметри зібрано в табл.3.27.

Кількість абсорбованого дейтерію, визначена волюметричним методом становить 1.12 ат.Д/М. За результатами уточнення кристалічної структури багатофазного дейтериду методом Рітвельда встановлено структуру усіх присутніх фаз, які утворилися при дейтеруванні: Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>16.8</sub> (57.1(1) мас.%); Hf<sub>2</sub>SiD (13.0(1) мас.%), HfMo<sub>2</sub>D<sub>1.3</sub> (14.7(1) мас.%) та Hf<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>D<sub>1.7</sub> (15.2(1) мас.%) (рис. 3.45.) Сумарна воденьсорбційна ємність визначена по цих даних становить 1.02 D/М, що добре узгоджується із волюметричними даними, враховуючи похибку волюметричного експерименту. Отримані структурні дані представлено в таблицях 3.28-3.31. Структура дейтериду  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>16.8</sub> представлена на Рис.3.46.

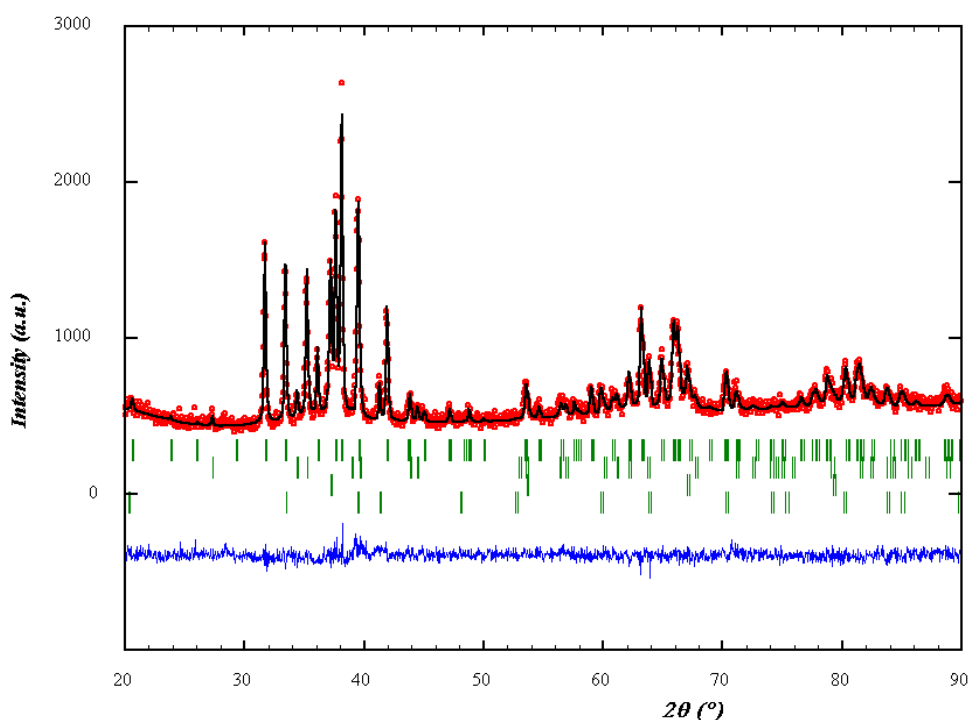


Рис.3.44. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) профілі рентгенівської дифракції для сплаву  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>Si. Вертикальні риски вказують на позиції Брегівських піків складових фаз (зверху донизу): Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>Si, Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub> та HfMo<sub>2</sub>.

Таблиця 3.27

Кристалографічні параметри для сполуки  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>Si

(ПГ  $R\bar{6}_3/mmc$ ;  $a = 8.6116(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.6188(8) \text{ \AA}$ ;  $V = 553.53(8) \text{ \AA}^3$ ,  $R_{wp} = 4.73\%$ ,  $R_p = 3.74\%$ ,  $\chi^2 = 1.35$ )

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Hf1	$6h$	0.5386(6)	0.0772(12)	1/4
Hf2	$12k$	0.1994(4)	0.3988(8)	0.0522(6)
Mo1	$2a$	0	0	0
Mo2	$6h$	0.8914(8)	0.7828(16)	1/4
Si	$2c$	1/3	2/3	1/4

\*Параметри атомного зміщення для всіх атомів становлять  $0.005 \text{ \AA}^2$ .

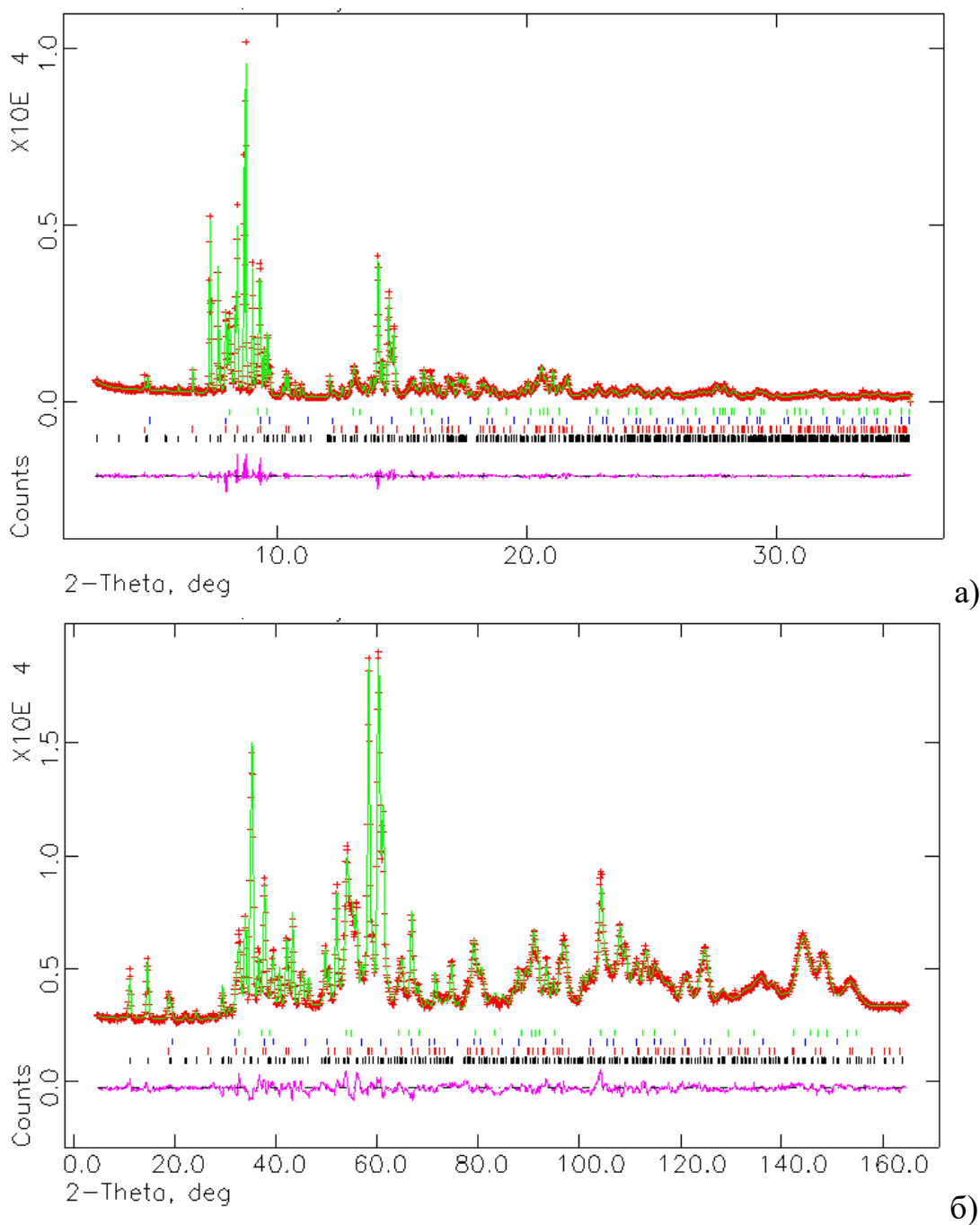


Рис. 3.45. Експериментальний (+), розрахований (–) та різницевий (внизу) профілі рентгенівської дифракції SR XRD (a) та нейтронівської PND (b) для дейтериду  $\kappa$ - $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ . Додаткові фази(знизу догори):  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$ ;

$\text{Hf}_2\text{SiD}$ ;  $\text{HfMo}_2\text{D}_{1.5}$  та  $\text{Hf}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{D}_{1.7}$ .

*R*-фактори: PND:  $R_{wp}=3.53\%$ ,  $R_p=2.72\%$ ; SXRD:  $R_{wp}=7.37\%$ ,  $R_p=5.90\%$ ;

Спільне уточнення:  $R_{wp}=5.94\%$ ,  $R_p=3.99\%$ ;  $\chi^2=2.95$ .

Таблиця 3.28

Кристалографічні параметри для дейтериду κ-Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>16.8</sub> (СТ Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>B)(ПГ *R*6<sub>3</sub>/*m*mc;  $a = 8.9553(1)$ ,  $c = 9.0947(2)$  Å,  $V = 631.66(4)$  Å<sup>3</sup>, $R_{wp} = 0.059$ ,  $\chi^2 = 2.95$ )

Атом	ПСТ	Оточення*	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso} \times 100, \text{Å}^2$	G
Hf1	6 <i>h</i>	–	0.5401(1)	0.0802(2)	1/4	0.73(2)	1.0(–)
Hf2	12 <i>k</i>	–	0.20185(8)	0.4037(2)	0.0526(1)	0.73(2)	1.0(–)
Mo1	2 <i>a</i>	–	0	0	0	1.10(6)	1.0(–)
Mo2	6 <i>h</i>	–	0.8958(2)	0.7916(3)	1/4	1.10(6)	1.0(–)
Si	2 <i>c</i>	–	1/3	2/3	1/4	1.7(3)	1.0(–)
D1	24 <i>l</i>	T: Hf1Hf <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub>	0.3383(4)	0.0419(3)	0.1251(3)	1.61(5)	0.816(6)
D3	2 <i>d</i>	Δ: Hf1 <sub>3</sub>	1/3	2/3	3/4	= $U_{iso}(D1)$	1.00(2)
D4	12 <i>k</i>	T: Hf1Hf <sub>2</sub> Si	0.428(1)	0.572(1)	0.148(2)	= $U_{iso}(D1)$	0.219(5)
D5	12 <i>k</i>	Δ: Hf1Hf <sub>2</sub>	0.5862(2)	0.1724(5)	0.0470(5)	= $U_{iso}(D1)$	0.781(5)

Таблиця 3.29

Кристалографічні параметри дейтериду Hf<sub>2</sub>SiD (СТ CuAl<sub>2</sub>)(ПГ *I*4/*m*cm,  $a = 6.5126(2)$ ,  $c = 5.4124(3)$  Å,  $V = 229.56(2)$  Å<sup>3</sup>)

Атом	ПСТ	Оточення	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso} \times 100 (\text{Å}^2)$	G
Hf	8 <i>h</i>	–	0.1649(2)	0.6649(2)	0	0.20(3)	1.0(–)
Si	4 <i>a</i>	–	0	0	1/4	0.7(2)	1.0(–)
D	4 <i>b</i>	T: Hf <sub>4</sub>	0	1/2	1/4	2.8(2)	1.02(2)

Таблиця 3.30

Кристалографічні параметри для дейтериду HfMo<sub>2</sub>D<sub>1.3</sub>(ПГ *F*d-3*m*,  $a = 7.6799(2)$  Å,  $V = 452.97(2)$  Å<sup>3</sup>)

Атом	ПСТ	Оточення	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso} \times 100, \text{Å}^2$	G
Hf	8 <i>b</i>	–	3/8	3/8	3/8	1.52(6)	1.0
Mo	16 <i>c</i>	–	0	0	0	1.24(6)	1.0
D	96 <i>g</i>	T: Hf <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub>	0.203(2)	0.547(2)	0.370(2)	2.5(5)	0.109(6)

\*Обчислений склад HfMo<sub>2</sub>D<sub>1.31(7)</sub>

Кристалографічні параметри для дейтериду  $\text{Hf}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{D}_{1.7}$  (СТ  $\epsilon\text{-ZrH}_2$ )

$$(I4/mmm, a = 3.3046(4), c = 4.4940(9) \text{ \AA} V = 49.07(1) \text{ \AA}^3)$$

Атом	ПСТ	Оточення	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}} \times 100 (\text{ \AA}^2)$	G
M	$2a$	–	0	0	0	1.06(7)	0.73 Hf + 0.27 Mo
D	$4d$	T: $M_4$	0	1/2	1/4	2.0(–)	0.86(2)

\*Обчислений склад  $\text{Hf}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{D}_{1.72(4)}$

Розширення параметрів елементарної комірки для дейтериду  $\kappa\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$  становить ( $\Delta a/a = 4.0\%$ ;  $\Delta c/c = 5.5\%$ ;  $\Delta V/V = 14.1\%$ ;  $\Delta V/\text{at.D} = 2.33 \text{ \AA}^3$ ) аналогічно до ізоструктурних гідридів  $\kappa\text{-Zr}_9\text{Mo}_4\text{NiO}_x\text{H}_y$  та  $\kappa\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{GeH}_{16.0}$ . В структурі гідриду  $\kappa\text{-Zr}_9\text{V}_4\text{SH}_{\sim 23}$  спостерігається анізотропне розширення елементарної комірки ( $\Delta a/a = 7.4\%$ ;  $\Delta c/c = 5.2\%$ ). На відміну від структури гідриду  $\kappa\text{-Zr}_9\text{V}_4\text{SH}_{\sim 23}$  воднева підгратка  $\kappa\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$  містить чотири типи атомів Дейтерію. Позиція D2 (пустота  $\text{HfMo}_3$ , що відповідає пустоті  $\text{ZrV}_3$  в структурі  $\text{Zr}_9\text{V}_4\text{SD}_{\sim 23}$ ) залишається не заповненою. Водночас відбувається зсув атомів D4 з трикутної грані в центр тетраедричної пустоти  $\text{Hf}_3\text{Si}$ .

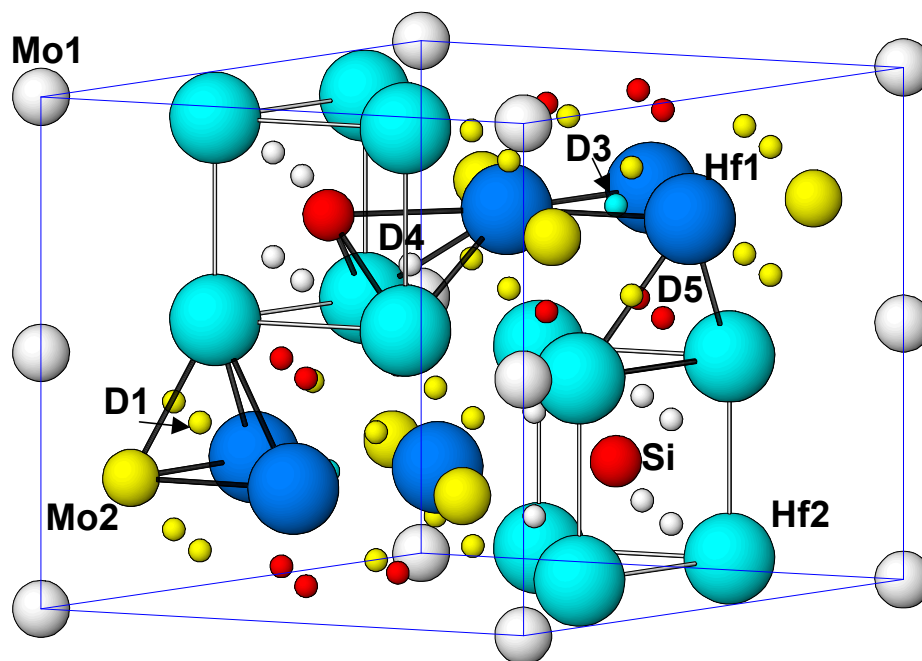


Рис.3.46. Кристалічна структура дейтериду  $\kappa\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$

На відміну від структури дейтериду  $Zr_9V_4SD_{23}$ , де відбувається зсув атома сірки з центру тригональної призми при дейтеруванні, в структурі дейтериду  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  атоми Si залишаються на тих самих позиціях, що і у вихідній сполуці. (рис.3.47). Пустота D4 заповнена лише на 22% у зв'язку із самоблокуванням ( $d_{D4-D4} = 1.85(3) \text{ \AA}$ ) з атомами в положенні D5 ( $d_{D4-D5} = 1.79(2) \text{ \AA}$ ). Сумарне заповнення цих двох пустот D4 та D5 становить 100%.

Крім того, тетрапустота заповнюється лише на 82% при повністю заповненій трикутній грані D3. Максимально можлива воденьсорбційна ємність цієї сполуки може становити 19 D/ф.о. Вибрані міжатомні віддалі метал/кремній-дейтерій представлено в табл. 3.32. Всі вони добре узгоджуються виходячи із суми атомних радіусів всіх компонентів. Всі віддалі між атомами дейтерію є більшими за допустиме значення в  $2 \text{ \AA}$ .

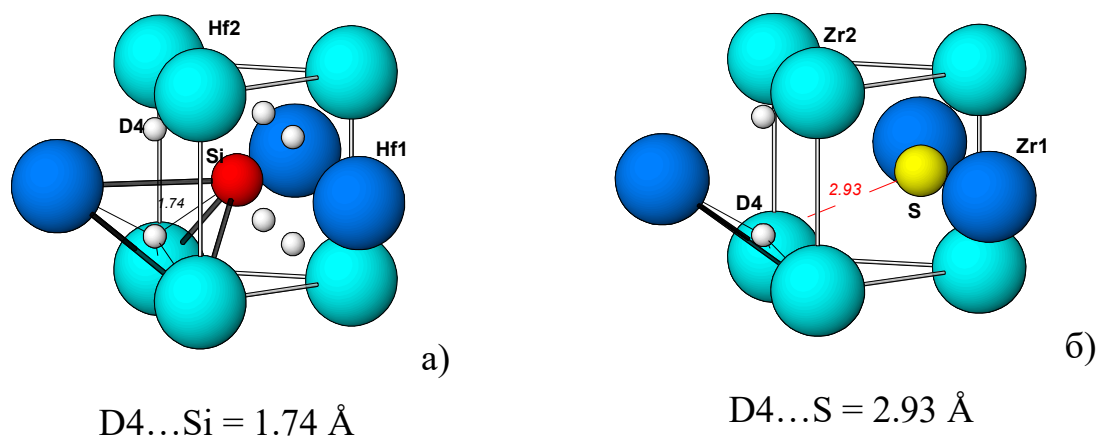


Рис.3.47. Порівняння структурних фрагментів в дейтеридах  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  (а) та  $Zr_9V_4SD_{23}$  (б).

Таблиця 3.32

Вибрані міжатомні віддалі в структурі дейтериду  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$

Atoms	$d, \text{ \AA}$	Atoms	$d, \text{ \AA}$
Hf1...4 D1	2.013(3)	Hf2...2 D1	2.042(3)
Hf1...D3	1.963(2)	Hf2...2 D5	1.998(2)
Hf1...2 D5	1.980(4)	Hf2...2 D4	2.019(8)
Hf1...2 D4	1.97(2)	Mo2...4 D	1.898(3)
Hf2...2 D1	2.007(3)	Si...6 D4	1.74(2)

#### РОЗДІЛ 4. Особливості впливу *p*-елементів (O, S, N та Si) на стабілізацію ІМС на основі Ti, Zr та Hf, їх воденьсорбційні властивості та структуру гідридів

В цьому розділі проведено обговорення найважливіших результатів, отриманих в процесі вивчення воденьсорбційних та структурних властивостей гідридних матеріалів на основі Ti, Zr та Hf, які відносяться до структурних типів  $Re_3B$ ,  $Ti_2Ni$  та  $Hf_9Mo_4B$  і можуть бути використані як ефективні матеріали для акумулювання водню та як гетерні матеріали.

Незначне зменшення періодів кристалічної решітки вихідних сполук при зростанні вмісту Оксигену для більшості досліджених сполук зі структурою  $Re_3B$  свідчило про посилення взаємодії між металевими атомами. Це емпірично відповідало стабілізуючому впливу втілених неметалевих атомів. Але цей ефект нами було підтверджено також і проведенням квантово-хімічних розрахунків для сполук  $Zr_3NiO$  та  $Zr_3NiN$  [132].

Існування фаз типу  $Zr_3MO_x$  ( $M$  – Fe, Co, Ni) на прикінцевому етапі досліджень спонукало нас до вивчення споріднених фаз, стабілізованих Нітрогеном. Враховуючи, що атоми Оксигену займають у фазах  $Zr_3MO_x$  октаедричні пустоти, складені лише з атомів Zr, ми припустили, що відповідні фази з Нітрогеном ізоструктурні через подібність обох неметалів. Серед сполук систем  $Zr-\{Fe, Co, Ni\}$  фаза  $Zr_3Ni$  не існує в чистому вигляді, а стабілізується з додаванням третього компонента, тому досліджували моделі саме з Нікелем:  $Zr_3Ni$ ,  $Zr_3NiO$  та  $Zr_3NiN$ . Це дало можливість одержати відомості про існування нової фази  $Zr_3NiN$  і перевірити надійність результатів експериментально. Методика розрахунків детально описана в роботі [132].

Тут приведемо лише отримані енергії утворення фаз  $Zr_3Ni$ ,  $Zr_3NiO$  та  $Zr_3NiN$ . Від'ємне значення енергії ще не свідчило про стабільність утворюваних сполук. Для останнього визначення було проаналізовано можливі реакції розкладу. Для прикладу вибрані реакції утворення та розкладу приведені в табл. 4.1. Так, від'ємне значення енергії утворення продуктів реакції ( $-8,5$  kJ/mol) засвідчило нестабільність подвійної сполуки

$Zr_3Ni = Zr_2Ni + Zr$ , а додатні значення енергій утворення продуктів розкладу для  $Zr_3NiN$  та  $Zr_3NiO$  підтвердили стабільність цих сполук та стабілізуючу роль втілених атомів Оксигену та Нітрогену.

Таблиця 4.1.

Можливі реакції фаз в системах Zr–Ni–O і Zr–Ni–N, які визначають стабільність фаз  $Zr_3Ni$ ,  $Zr_3NiO$  і  $Zr_3NiN$

Реакції	$\Delta F$ , eV	$\Delta F$ , kJ/mol	Коментар
<b>Утворення</b>			
$3Zr + Ni = Zr_3Ni$	-1,2389	-119,5	Утворення з вихідних компонентів
$5Zr + 2Ni + ZrO_2 = 2Zr_3NiO$	-1,1238	-108,4	Утворення з вихідних компонентів та сполуки
$2Zr + Ni + ZrN = Zr_3NiN$	-1,5829	-152,7	Утворення з вихідних компонентів та сполуки
$2Zr + Ni = Zr_2Ni$	-1,3285	-128,2	Утворення з вихідних компонентів
$Zr_3O + Ni = Zr_3NiO$	-1,1400	-110,0	Утворення із твердого розчину і компоненту
$2Zr_4N + ZrN + 3Ni = 3Zr_3NiN$	-1,4175	-136,8	Утворення з твердого розчину, компоненту та сполуки
<b>Розклад</b>			
$Zr_3Ni = Zr_2Ni + Zr$	-0,0876	-8,5	Розкладається
$2Zr_3NiN = Zr_4Ni_2N + ZrN + Zr$	0,3544	34,2	Не розкладається
$6Zr_3NiN = 3Zr_4Ni_2N + Zr_4N + 2ZrN$	0,3132	30,2	Не розкладається
$Zr_3NiN = Zr_2Ni + ZrN$	0,2544	24,5	Не розкладається
$3Zr_3NiN = Zr + 2Zr_4N + Ni_3N$	2,8891	278,8	Не розкладається
$3Zr_3NiN = 7Zr + Ni_3N + 2ZrN$	3,0545	294,7	Не розкладається
$5Zr_3NiO = 3Zr_2Ni + 2NiO + 3Zr_3O$	2,8035	270,5	Не розкладається
$Zr_3NiO = NiO + 3Zr$	7,2902	703,4	Не розкладається

*Аналіз воденьсорбційних властивостей та структури дейтеридів  $Zr_3MO_x$  (M- Fe, Ni) зі структурою типу  $Re_3B$*

За результатами волюметричних досліджень було встановлено зменшення воденьсорбційної ємності при збільшенні вмісту кисню, від 6.65 H/f.u. для  $Zr_3NiO_{0.4}$  до 5.6 H/f.u. для  $Zr_3NiO_{1.0}$ . Така зміна ємності була очікувана. Вона відображає вплив стабілізуючого елемента (Оксигену) на атоми втіленого Гідрогену, який міг займати ближні до Оксигену пустоти. Аналіз результатів попередніх досліджень дозволили визначити, що блокуюча віддаль Оксиген-Гідроген становить близько 2.6 Å, а отже є більшою від такої для Гідроген –Гідроген.

Одержані кристалографічні дані для дейтеридів  $Zr_3NiO_xD_y$  показують, що наводнювання цих сполук супроводжується перерозподілом атомів Оксигену в металічній матриці і водночас його вміст істотно не впливає на розподіл атомів Дейтерію в кристалічній ґратці.

Уточнення кристалічної структури дейтеридів  $Zr_3NiO_xD_y$  за нейтронографічними даними продемонструвало відсутність атомів Оксигену в октаедричних пустотах. Проблема прецизійної ідентифікації кисневих атомів за даними нейтронографії (через близькі значення факторів розсіювання атомами O і D) спонукала нас до вивчення зразків  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.65}$  і  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.31}$  методом рентгенівської дифракції. За результатами спільного уточнення кристалічної структури по рентгенівських та нейтронних дифрактограмах показано також практично повне звільнення октаедричних пустот і часткове заповнення атомами Оксигену D4, D1 і D3 позицій (спільно з атомами Дейтерію).

Таким чином, втілення Гідрогену в структуру викликає переміщення атомів Оксигену з октаедричних пустот  $Zr_{14}Zr_{22}$  ( $r=8.3$  Å в насиченому дейтериді) в тетраедричні та тригонально біпірамідальні позиції. Розраховані радіуси пустот (D4 – 0.54 Å, D1 – 0.53 Å, D3 – 0.51 Å) підтверджують те, що ці позиції є достатньо великими. Можемо висловити припущення, що для втілення атомів Оксигену потрібні оптимальні

пустоти, радіуси яких мають не тільки нижню але і верхню межу. Уточнення кристалічної структури сплаву  $Zr_3NiO_{0.6}$  після десорбції дейтерію показало повне повернення атомів Оксигену у вихідні позиції.

Базуючись на теоретичних результатах про можливість існування субнітридів зі структурою включення до типу  $Re_3V$  у системах  $Zr-M$ , вперше синтезували 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  $Re_3V$ . Одержані зразки використали для подальшого дослідження відповідних воденьсорбційних властивостей субнітридів та порівняння їх з такими для відповідних субоксидів  $Zr_3Ni(Co)O_x$ . Усі синтезовані гідриди сполук  $Zr_3Ni(Co)N_x$  як основну складову містили фазу зі структурою включення до типу  $Re_3V$ . Опис результатів більш детально представлено в роботі [132]. Відповідні параметри елементарних ґраток наведено в табл. 4.2, де для порівняння подано літературні дані для подвійної сполуки  $Zr_3Co$ , та власні дані для субоксидів  $Zr_3NiO_{0.6}$ ,  $Zr_3CoO$  та їх гідридів. Уточнені координати атомів субнітридів та їх гідридів подано в табл. 4.3. При розрахунку структури вихідних сполук атоми Нітрогену були зафіксовані в октаедрах Цирконію. В кристалічній структурі гідридів можемо прогнозувати зміщення цих атомів з октаедричних пустот в тетраедричні, що експериментально встановлено для дейтеридів субоксидів  $Zr_3NiO_xD_y$  та  $Zr_3Fe(Co)O_xD_y$  і проаналізовано вище.

Для сполук складу  $Zr_3NiO_x$  воденьсорбційна ємність зменшується зі збільшенням вмісту оксигену від 6,65 до 5,58 ат.Н/ф.у. (при  $x = 0,4$  та 1,0 відповідно). Спостерігали зменшення ємності також за переходу від Ni-вмісних до Co-вмісних сполук: 5,58 ат.Н/ф.у. для  $Zr_3NiO$  та 5,30 ат.Н/ф.у. для  $Zr_3CoO$ . Порівнюючи наведені в табл. 4.2 результати, можна зробити висновок про те, що вплив заміни атомів Оксигену на атоми Нітрогену на воденьсорбційну ємність не є однозначним.

Параметри елементарної ґратки вихідних сплавів та їх гідридів, уточнених методом Рітвельда (пр. група *Стст*, стр. тип  $Re_3B$ )

Склад	Параметри ґратки, Å			$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	$\Delta V/\text{ф.о.}$ на 1 ат. Н
	$a$	$b$	$c$			
$Zr_3Ni$	Не утворюється					
$Zr_3NiN_{0,5}$	3,296(1)	11,021(4)	8,845(3)	321,01		
$Zr_3NiN_{0,5}H_{5,64}$	3,4979(7)	11,601(3)	9,185(1)	372,8	16,13	2,30
$Zr_3NiO_{0,6}$	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)	20,09	2,56
$Zr_3NiN$	3,3125(3)	11,0843(10)	8,7914(6)	322,79(8)		
$Zr_3NiNH_{4,45}^*$	3,404(2)	11,997(5)	9,173(4)	374,6(5)	16,05	2,78
$Zr_3Co$ [74]	3,277(3)	10,904(4)	8,99(2)	321,23(3)		
$Zr_3CoD_{6,9}$ [74]	3,5959(1)	10,9734(3)	9,5961(3)	378,65(3)	17,87	2,59
$Zr_3CoN$	3,3030(4)	11,086(2)	8,8036(10)	322,3(1)		
$Zr_3CoNH_{5,62}$	3,427(2)	11,807(7)	9,219(5)	373,2	15,79	2,26
$Zr_3CoO$	3,3132(2)	11,0285(5)	8,7449(4)	319,54(3)		
$Zr_3CoOH_{5,30}$	3,4813(3)	11,4729(9)	9,7254(7)	388,44(5)	21,56	3,25

**Примітка.** \* – багатофазний зразок.

Отримані спектри термодесорбції водню з гідридів  $Zr_3CoO(N)H_x$  подані на рис. 4.1. Основний пік десорбції припадає на  $270...350^\circ\text{C}$ , а інтенсивність виділення водню на “плато” перед цим піком є різною та залежить від вмісту водню у синтезованому металогідриді. Те ж саме можна сказати і про додаткове виділення водню відразу за основним піком (інтервал температур  $100...150^\circ\text{C}$ ): інтенсивність на цій ділянці більша для гідридів з вищим вмістом водню (рис. 4.1а та 4.1б).

Координати атомів вихідних сплавів та їх гідридів, уточнених  
методом Рітвельда (пр. гр. *Стт*)

Склад	Атом	$x$	$y$	$z$	Заповнення
Zr <sub>3</sub> NiN	Zr1	0	0,4361(8)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1359(6)	0,0603(7)	1,0
	Ni	0	0,746(2)	0,25	1,0
	N	0	0	0	1,0
Zr <sub>3</sub> NiN <sub>0,5</sub>	Zr1	0	0,4347(5)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1353(3)	0,0577(4)	1,0
	Ni	0	0,7394(8)	0,25	1,0
	N	0	0	0	0,5
Zr <sub>3</sub> NiN <sub>0,5</sub> H <sub>5,64</sub>	Zr1	0	0,441(1)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1312(9)	0,053(1)	1,0
	Ni	0	0,744(2)	0,25	1,0
	N	0	0	0	0,5
Zr <sub>3</sub> CoN	Zr1	0	0,4369(9)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1343(8)	0,0627(8)	1,0
	Co	0	0,780(2)	0,25	1,0
	N	0	0	0	1,0
Zr <sub>3</sub> CoNH <sub>5,62</sub>	Zr1	0	0,467(3)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,132(2)	0,032(2)	1,0
	Co	0	0,720(4)	0,25	1,0
	N	0	0	0	1,0

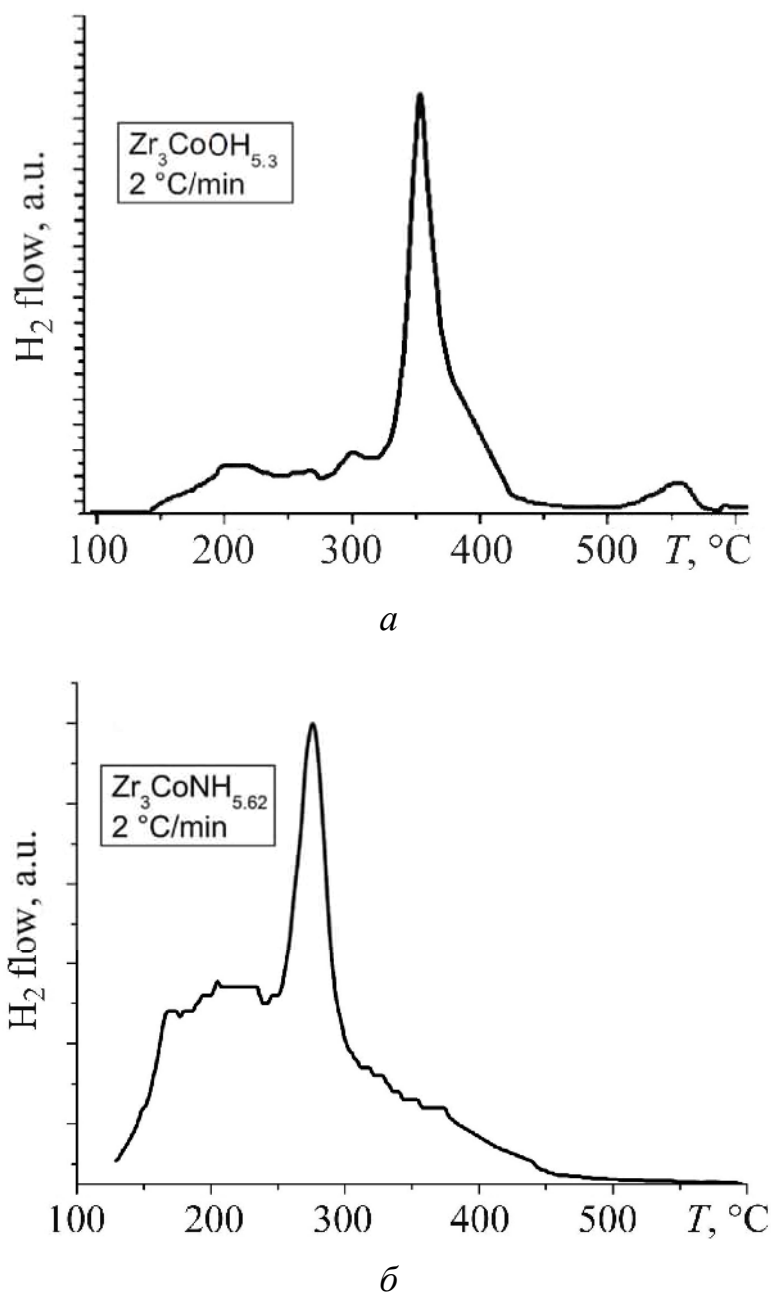


Рис. 4.1. Спектри ТДС з гідридів  $Zr_3CoOH_{5.3}$  (а) та  $Zr_3CoNH_{5.62}$  (б).

Іншим цікавим явищем, яке спостерігали для синтезованих гідридів було істотне збільшення питомого розширення елементарної комірки при збільшенні вмісту кисню на формульну одиницю (і відповідно зменшенні вмісту водню). Так, питоме розширення елементарної комірки внаслідок гідрування,  $\Delta V/at.H$ , зростає зі збільшенням вмісту кисню від  $2.33 \text{ \AA}^3$  для  $Zr_3NiO_{0.4}H_{6.65}$  до  $3.05 \text{ \AA}^3$  для  $Zr_3NiO_{1.0}H_{5.6}$ . Цей цікавий факт може бути пов'язаний з переходом атомів Оксигену з октаедричних пустот в тетраедричні і його додатковим “розширюючим” впливом. Адже

тетраедричні пустоти є значно менші від тетраедричних, а отже замість ефекту зменшення елементарної комірки, який ми спостерігали для вихідних сполук, отримуємо протилежний ефект – додаткового розширення ґратки від переходу атомів Оксигену, яке відбувається при при втіленні Гідрогену.

При переході від гідридів субоксидів  $Zr_3Ni(Co)O_x$  до гідридів субнітридів  $Zr_3Ni(Co)N_x$  [132] спостерігали також цікаві відмінності в їх питомому об'ємному розширенні. Пояснення особливостей такого розширення для субоксидів та субнітридів вимагають додаткових досліджень. При аналізі та порівнянні з іншими стабілізованими сполуками слід констатувати менший вплив втіленого Оксигену на воденьсорбційну ємність для сполук  $Zr_3MO_x$  порівняно з фазами  $\eta$ - $Ti(Zr)_4M_2O_x$  зі структурою типу  $Ti_2Ni$ .

*Аналіз структури дейтеридів зі структурою типу  $Ti_2Ni$ .*

За результатами нейтронографічного дослідження дейтеридів  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$  встановлено, що при заміщенні Титану більшими за розмірами атомами Цирконію починається заповнення атомами водню трикутних граней у структурі сполук. При однаковому вмісту титану та цирконію вміст кисню суттєво впливає на заповнення трикутних граней, що яскраво відображається на величині воденьсорбційної ємності для цих сполук. Зростання ємності пояснюється тим, що заповнення октаедрів  $(Zr,Ti)_6$  в сполуках на основі титану відбувається виключно до складу  $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0.5}$ .

Воднева підґратка всіх досліджених гідридів, як і у випадку інших раніше досліджених гідридів  $\eta$ -фаз, є неупорядкованою. Причиною цього є часткове заповнення позицій кисню в октаедричній пустоті. Через наявність відштовхувальних взаємодій між атомами Гідрогену (ефект Н–Н блокування) та атомами О і Н (О–Н блокування) решта пустот заповнюються також частково. Тому при зменшенні вмісту Оксигену у сполуках, а відповідно, і ступеню заповнення цих октаедричних пустот, зростає кількість пустот, сприятливих для втілення атомів Гідрогену.

При зменшенні воденьсорбційної ємності, що 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  $0,177 \text{ нм}^3$ , а для гідриду  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}\text{H}_{3.5}$  –  $0,251 \text{ нм}^3$ , причому об'єм елементарної комірки вихідних сполук є практично однаковий.

Схожий ефект спостерігався нами при дослідженні сплавів  $\text{Zr}_3\text{NiO}_x$ , але тут він проявляється чіткіше, що пояснюється типом кристалічної структури, який характеризується більшою кратністю.

Крім впливу на структуру та воденьсорбційну ємність кисневе модифікування дозволяє контрольовано впливати на фізико-хімічні властивості сплавів. Зокрема, введення кисню полегшує активацію сплавів  $\text{Ti} - \text{Fe}$ , а також зменшує схильність до диспропорціонування сплавів  $\text{Ti}/\text{Zr} - \text{Fe}$  в процесі абсорбції-десорбції водню. Виявлене в даній роботі існування неперевного твердого розчину  $\eta\text{-Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$  з широкою областю гомогенності за киснем дозволяє цілеспрямовано змінювати воденьсорбційні характеристики цих матеріалів від гетерних ( $\eta\text{-Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ) до таких, що властиві типовим акумуляторам водню ( $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ ).

#### *Аналіз структури дейтеридів зі структурою типу $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$ .*

Встановлено, що елементарна комірка гідриду  $\kappa\text{-Zr}_9\text{V}_4\text{SH}_{-23}$  містить 104 порожнини, включно з 10 октаедрами  $\text{Zr}_6$  двох типів, 94 тетраедрами —  $\text{Zr}_3\text{V}$  (48: 3 типи),  $\text{Zr}_2\text{V}_2$  (30: 2 типи),  $\text{ZrV}_3$  (12) та  $\text{V}_4$  (4). Аналіз можливого розташування атомів водню в цих порожнинах з урахуванням розміру порожнини (має перевищувати  $0.4 \text{ \AA}$ ) та найменшої можливої віддалі між сусідніми атомами  $\text{H}$  ( $> 2 \text{ \AA}$ ) виявив, що ці порожнини можуть вмістити не більше 18 ат.  $\text{H}/\text{ф.о.}$ , що є значно менше, ніж експериментально визначена воденьсорбційна ємність  $\sim 23$  ат.  $\text{H}/\text{ф.о.}$  Вищої ємності можна досягти, якщо припустити заповнення атомами  $\text{H}$  трикутників  $\text{Zr}_3$  між октаедрами  $\text{Zr}_6$ , а не в центрах цих октаедрів.

Розташування 14 атомів дейтерію на комірку (7 ат. D/ф.о.) в трикутних гранях  $Zr_3$ , виявлене нейтронографією, підтвердило теоретичне припущення. Ця структурна особливість подібна до спостережених в споріднених дейтеридах  $Hf_2FeD_{4.5}$ ,  $Zr_3V_3O_xD_{9.6}$  та  $Zr_3NiO_xD_y$ . Позиції дейтерію теоретично можуть повністю заповнюватися, що дасть в сумі 25 D/ф.о. Проте, всі позиції Дейтерію заповнені лише частково (не більше 85.2%), що в решті дало уточнений вміст дейтерію 20.8(2) D/ф.о.

Уточнення результатів порошкового нейтронографічного експерименту виявило відсутність атому Сульфуру у вихідній позиції 2c. За допомогою диференційного синтезу Фур'є (Рис. 3.3) 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 – Сульфур є довшими за 2.9 Å), та дозволяє помістити атом Дейтерію в трикутну позицію D4

На відміну від структури дейтериду  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$ , де відбувається зсув атома Сульфуру з центру тригональної призми при дейтеруванні, в структурі дейтериду  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  атоми Si залишаються на 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) з атомами в положенні 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 воденьсорбційна ємність цієї сполуки може становити 19 D/ф.о.

## ВИСНОВКИ

Підсумовано найважливіші результати, які отримані в процесі синтезу нових гідридів, дослідження їх структури та воденьсорбційних властивостей стабілізованих сполук на основі Ti, Zr та Hf. Одержані результати можуть бути використані при розробці ефективних матеріалів для акумулювання водню та створенні нових гетерних матеріалів.

1. Вперше синтезовано більше 30-ти нових гідридів стабілізованих сполук на основі Ti, Zr та Hf, які відносяться до структурних типів  $Re_3V$ ,  $Hf_9Mo_4V$  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  $Zr_3Ni(Co)N$ , вперше синтезовано вихідні сполуки та їх гідриди.

3. Встановлено вплив кисню на воденьсорбційні властивості сполук  $Zr(Hf)_3MO_x$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ). 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  $Zr_3NiO_{0.4}D_{6.65}$ ,  $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.31}$ ,  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$ ,  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  та  $Zr_3FeO_{0.4}D_{6.5}$  залежно від кількості розчиненого Оксигену. Показано міграцію його атомів з окта- в тетрапустоти в процесі гідрування-дегідрування субоксидів зі структурою  $Re_3V$ .

5. Вперше синтезовано ряд гідридів (дейтеридів)  $\kappa$ -фаз на основі Цирконію та Гафнію. Встановлено кристалічну структуру дейтеридів  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$  та  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$ . Показано, що на відміну від структури дейтериду  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$ , де відбувається зсув атома S з центру тригональної призми при дейтеруванні, в структурі дейтериду  $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  атоми Si залишаються на тих самих позиціях, що і у вихідній сполуці.

6. Встановлено існування неперервного твердого розчину між сполуками  $Ti_4Fe_2O_x$  та  $Zr_4Fe_2O_x$ . Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії досліджено кристалічну структуру дейтеридів стабілізованих інтерметалічних сполук  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$  ( $x=0.25; 0.5; 0.75$ ). Показано вплив Оксигену та заміщення  $Ti \rightarrow Zr$  на воденьсорбційну ємність та розподіл Гідрогену в металічній підґратці. Вивчено воденьсорбційні властивості для ряду  $\eta$ -субоксидів  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75$ ). Для  $Ti_4Fe_2O_x$  показано, що збільшення вмісту Оксигену призводить до зростання стійкості сполуки до диспропорціонування у водні при підвищених температурах.

7. Синтезовано ряд гідридів  $\eta$ - $Hf_4Fe_2O_xH_y$  та показано вплив Оксигену на воденьсорбційну ємність та розподіл атомів Гідрогену в металічній матриці. Досліджено кристалічну структуру дейтеридів  $Hf_2FeD_4$ ,  $Hf_4Fe_2O_{0.3}D_{7.2}$ ,  $Hf_4Fe_2O_{0.6}D_{3.6}$ . Встановлено ефект розвпорядкування металічної підґратки при втіленні Гідрогену. Показано, що він зменшується при збільшенні вмісту Оксигену.

**СПИСОК ВИОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Jeitschko W. Phasen mit aufgefülltem  $Ti_2Ni$ -Typ / Jeitschko W., Holleck H., Nowotny H. // *Monatsh. Chem.* – 1964. – P. 1004–1006.
2. Молчанова Е.К. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов / Машиностроение. – Москва. – 1964. – 390 с.
3. Murray J.L. Co-Ti. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Murray J.L, T.B. Massalski // *ASM Intern. Materials Park, Ohio.* – 1990. – 2. – P. 1250–1252.
4. Mackay R. New oxides of the filled- $Ti_2Ni$  type structure / Mackay R., Miller G.J., Franzen H.F. // *J. Alloys Compd.* – 1994. – 204. – P. 109–118.
5. Mueller M.H. The crystal structure of  $Ti_2Cu$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2O$  and  $Ti_4Cu_2O$  / Mueller M.H., Knoff H.W. // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* – 1963. – 227, №3. – P. 109–116.
6. Pearson W. B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. – NY: Wiley-Interscience. – 1972. – 806 p.
7. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases / Villars P. and Calvert L. D. // *Fourth Edition.* – 1997. Vol. 1-4.
8. Ярчись В.А. Матеріалознавство та структурна хімія інтерметалічних гідридів / Ярчись В. А., Рябов О. Б., Лотоцький М. В. – Львів, 2006. – 208 с.
9. Yartys V.A. Higt pressure in situ diffraction studies of metal-hydrogen systems / V. A. Yartys, R. V. Denys, and C. J. Webb // *J. Alloys and compounds.* – 2001. – 509. – P. 817–822.
10. Newitt M.V. Stabilization of certain  $Ti_2Ni$  phases by oxygen // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* –1960. –V.218. –P.327–331.
11. Newitt M.V. A further study of  $Ti_2Ni$ -type phases containing titanium, zirconium or hafnium / Newitt M.V., Downey J.W., Morris R.A.// *Trans AIME.* –1960. –V.218. –P. 1019–1023.

12. Колачев Б.А. Гидридные системы. Справочник. / Б. А. Колачев, А. А. Ильин, В. А. Лавренко, Ю. В. Левинский. – М.:Металлургия, 1992. – 352 с.
13. Крипьякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977. – 290 с.
14. Abel A. W. Magnetic and structural characteristics of Ti Cr<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub>, HfCr<sub>2</sub> and the TiCo<sub>2</sub>-ZrCo<sub>2</sub> and YFe<sub>2</sub>-YCo<sub>2</sub> alloy systems / Abel A. W. and Craig R. S. // J. Less. Common Met. – 1968. – 16. – P. 77–83.
15. Jeitschko W. Phasen mit aufgefülltem Ti<sub>2</sub>Ni-Typ / Jeitschko W., Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F.. // Monatsh. Chem. – 1964. Bd. 95. –P. 1004–1006.
16. Молчанова Е.К. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. Машиностроение: Москва, 1964. – 390 с.
17. Murray J.L. Co-Ti. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Murray J.L., Т.В. Massalski // ASM Intern. Materials Park, Ohio. – 1990. –V. 2. –P. 1250–1252.
18. Duwez P. The Structure of Intermediate Phases in Alloys of Titanium with Iron, Cobalt, and Nickel / Duwez P., Taylor J.L. // Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. –1950. –V. 188. – P. 1173–1176.
19. Mackay R. New oxides of the filled-Ti<sub>2</sub>Ni type structure / Mackay R., Miller G.J., Franzen H.F. // J. Alloys and Comp. –1994. –V. 204. – P. 109–118.
20. Wallbaum H.J. Die Kristallstrukturen des TiCo<sub>2</sub> / Wallbaum H.J., Witte H. // Z. Metallkd. – 1939. – V. 31. –P. 185–187.
21. Cruz Gandarilla F. XRD Studies of Co-Fe-Ti Nanocrystalline Intermetallics / Cruz Gandarilla F., Gayosso Armenta R., Hesiquio Garduno M., Cabanas Moreno J.G., Martinez Sanchez R. // Mater. Sci. Forum. – 2003. – V. 442. – P. 109–114.

22. Fountain R.W. Phase Relations and Precipitation in Cobalt–Titanium Alloys / Fountain R.W., Forceng W.D. // *Trans. Metall. Soc. AIME.* –1959. – V. 215. –P. 998–1008.
23. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams / Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Каспрзас L. // American Society for Metals. Materials Park. OH. – 1990. –V. 3. – 2875 p.
24. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия. – 1973. – 760 с.
25. Mueller M.H. The crystal structure of  $Ti_2Cu$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2O$ , and  $Ti_4Cu_2O$  / Mueller M.H., Knoff H.W. // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* –1963. – V. 227, № 3. – P. 675–678.
26. Fruchart D. Structural Transformations in NiTi, a Potential Material for Hydrogen Storage / Fruchart D., Soubeyroux J.L., Miraglia S., Obbade S., Lorthioir G. et al. // *Z. Phys. Chem.* – 1993. – Bd 179. – P. 225–236.
27. Nambu T. Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure / Nambu T., Ezaki H., Yukawa H., Morinaga M. // *J. Alloys and Comp.* – 1997.– V. 293–295. – P. 213–216.
28. Arias D. The Fe-Zr System. Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition / Arias D., Abriata J.P. //ASM Intern., Materials Park, Ohio. –1990. – V.2. – P. 1798–1800.
29. Arias D. Co-Zr System. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Arias D., Abriata J.P. // ASM Intern., Materials Park, Ohio. – 1990. –V.2. – P. 1264–1265.
30. Nash P. The Ni-Zr (Nickel-Zirconium) System / Nash P., Jayanth C.S. // *Bull. of Alloy Phase Diagrams.* – 1984. – Vol. 5, № 2. – P. 144–148.
31. Петьков В.В. Соединения со структурой типа  $MgCu_2$  в сплавах никеля с цирконием и гафнием / Петьков В.В., Маркив В.Я., Горский В.В. // *Изв. АН СССР. Металлы.* – 1972, №2. – С. 188–192.
32. Иванов О.С. Структура сплавов циркония / Иванов О.С., Адамова А.С., Тарараева Е.М., Трегубов И.А. – М.: Наука. – 1973. – 200 с.

33. Malakhova T.O. The Zr–Fe Phase Diagram in the range 20–40 at.% Fe and the crystalline structure of the intermetallic compound  $Zr_3Fe$  / Malakhova T.O., Alekseeva Z.M. // *J. Less-Common Met.* – 1981. – V. 81. – P. 293–300.
34. Алексеева З.М. Диаграмма состояния Zr–Fe / Алексеева З.М., Короткова Н.В. // *Изв. АН СССР. Металлы.* – 1989. №4. – С. 202–208.
35. Малахова Т.О. Исследования диаграммы состояния циркониевой части систем Zr–Fe, Zr–Cr–Fe и Zr–Cr–Cu / *Сплавы для атомной энергетики.* – 1979. – С. 123–130.
36. Nevitt M.V. A Further Study of  $Ti_2Ni$ -Type Phases Containing Titanium, Zirconium or Hafnium / Nevitt M.V., Downey J.W., Morris R.A. // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1960. № 218. – P. 1019–1023.
37. Elliott R.P. The occurrence of Laves-type phases among transition elements / Elliott R.P., Rostoker W. // *Trans. Am. Soc. Met.* – 1958. № 50. – P. 617–633.
38. Dwight A.E. CsCl-Type Equiatomic Phases in Binary Alloys of Transition Elements. / *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1959. № 215. – P. 283–286.
39. Note on the Hf–Co phase diagram / Buschow K.H, Wernick J.H., Chin G.Y. // *J. Less-Common Met.* – 1978. – V. 59. – P. 61–67.
40. Kirkpatrick M.E. Phase Relationships in the Nickel–Zirconium and Nickel–Hafnium Alloy Systems / Kirkpatrick M.E., Larsen W.L. // *ASM Trans.* – 1961. – V. 54. – P. 580–590.
41. Shaltiel D. Hydride properties of  $AB_2$  Laves phase compounds / *J. Less-Common Met.* – 1978. – 62. – P. 407–416.
42. Libowitz G.G. The system zirconium-nickel and hydrogen / Libowitz G.G., Hayes H.T. and Gibb T.R. // *J. Phys. Chem.* – 1958. – V. 62. – P. 76–79.
43. Joubert J.M. Hydrogen absorption properties of several intermetallic compounds of the Zr–Ni system / Joubert J.M., Latroche M., and Percheron-Guegan A. // *J. Alloys Compd.* – 1995. – V. 231. – P. 494–497.

44. Яртысь В.А. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений / Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семененко К.Н // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, №4. – P. 529–562.
45. Yvon K. Structural aspects of ternary metal hydrides: A critical review // J. Less-Common Met. – 1984. – V. 103. – P. 53–70.
46. Shoemaker D. P. Concerning atomic size and capacities for hydrogen absorption in  $AB_2$  Friauf-Laves phases / Shoemaker D. P. and Shoemaker C. B. // J. Less-Common Met. – 1979. – 68. – P. 43–58.
47. Westlake D. G. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations // J. Less-Common Met.- 1983.- 90(2).- P. 251-273.
48. Westlake D. G. Hydrides of intermetallic compounds: A review of stabilities, stoichiometries and preferred hydrogen sites // Ibid. – 1983. – V. 91(1). – P. 1–20.
49. Ravindran P. Violation of the Minimum H–H Separation “Rule” for Metals Hydrides / P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya et al. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89, №10. – P. 106–403.
50. Switendick A. C. Band Structure Calculations for Metal Hydrogen Systems // Z. Phys. Chem. N. F. – 1979. – V. 117. – P. 89–112.
51. Zavaliy I. Yu. Effect of oxygen content on hydrogen storage capacity of Zr-based  $\eta$ -phases // J. Alloys Compd. – 1999. – 291. – P. 102–109.
52. Yartys V.A. Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. I. Crystal structure of  $Zr_2FeD_5$  / V.A. Yartys, H. Fjellvag, B.C. Hauback, A. B. Riabov // Ibid. – 1998. – V. 274. – P. 217–221.
53. Yartys V.A. Hydrogen ordering and H-induced phase transformations in Zr-based intermetallic hydrides / V.A. Yartys, H. Fjellvag, I.R. Harris et al. // Ibid. – 1999. – V. 293–295. – P. 74–78.
54. H.Boller. Uber den aufgefüllten  $Re_3B$ -Typ in den Systemen (Zr, Hf) – (Fe, Co, Ni) – O. Monatshefte für Chemie. – 1973. – V. 104. – P. 545–549.

55. Mackay R. Single crystal X-ray study of  $Zr_3NiO$  / Mackay R., Franzen H.F. // *J. Alloys Compd.* – 1992. – V. 186. – P. 7–10.
56. Rautala P. Tungsten–Cobalt–Carbon system / Rautala P. and Norton J.T. // *Trans. AIME.* – 1952. – V. 194. – P. 1045–1050.
57. Schoenberg N. The Structure of the  $Co_3W_9C_4$  Phase // *Acta Metall.* – 1954. – V. 2. – P. 837–840.
58. Bradley A.J. The crystal structure of  $Co_2Al_5$  / Bradley A.J., Cheng C.S. // *Z. Kristallogr.* – 1938. – V. 99. – P. 480–487.
59. Harsta A. The crystal chemistry of kappa–phases / Harsta A., Rundqvist S. // *J. Solid State Chemistry.* – 1987. – V. 70. – P. 210–218.
60. Harsta A. Crystal structure refinement of  $\kappa$ - $Hf_9Mo_4Ni$ . // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1981. – V. 35. – P. 43–47.
61. Mackay R. New zirconium kappa phases / Mackay R. Franzen H.F. // *Z. anorg. Allg. Chem.* – 1992. – V. 616. – P. 154–156.
62. Rupp R. A new Ti–Fe–O hydride phase:  $Ti_9Fe_3(Ti_{0.7}Fe_{0.3})O_3H_7$  // *J. Less-Common Metals.* – 1984. – V. 104. – P. 9–11.
63. Yurko G.A The crystal structure of  $Ti_2Ni$  / Yurko G.A., Barton J.W. and Parr J.G. // *Acta Crystallogr.* – 1959. – V. 12. – P. 909–911.
64. Westlake D. G. Application of a geometric model to the hydrogenation of  $Ti_2Ni$  and  $Ti_4Fe_2O$  // *J. Less-Common Met.* – 1985. – V. 105(1). – P. 69–81.
65. Nevitt M.V. A further study of  $Ti_2Ni$ -type phase containing titanium, zirconium or hafnium / Nevitt M.V., Downey J.V. and Morris R.A // *Trans. AIME.* – 1960. – V. 218. – P. 1019–1023.
66. McCay R. New oxides of the filled- $Ti_2Ni$  type structure / Miller G. J. and Franzen H. F. // *J. Alloys Compd.* – 1994. – 204. – P. 109–116.
67. Fisher P. Deuterium storage in FeTi. Measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction / P. Fisher, W. Halg, L. Shlapbach et al. // *Mater. Res.Bull.* – 1978. – V. 13(9). – P. 931–946.

68. Stioui C. Absorption d'hydrogene par  $Ti_4Fe_2O$  et diverse phases  $M_6O$  / C. Stioui, D. Fruchart, A. Rouault et al. // *Mater. Res. Bull.* – 1981. –V. 16. – P. 869–876.
69. Aubertin F. Hydride formation by zirconium–iron alloys and by  $\eta$ -phase  $Zr_4Fe_2O_{0,6}$  / Aubertin F., Abel S., and Campbel S. J. // *J. Phys. Met.* –1984. – V. 14. – P. 2213.
70. Zavalij I.Yu. Crystal structure and properties of  $Zr_4Fe_2O_xH_y$  / Zavalij I.Yu., Pecharsky A.O., Cerny R., Zavalij P.Yu., Yelon W.B., Wiesinger G., Pecharsky V.K. // *Coll. Abs. 20<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (ECM'2001) 25–31<sup>th</sup> August.* – 2001. – Krakow, Poland. – P. 304.
71. Aubertin F. Investigation of  $Zr_3Fe$  hydride phases / Aubertin F., Abel S., Campbel S. J. and Gonser U. // *J. Phys. Met.* – 1988. – V. 41. – P. 543 – 546.
72. Yartys V.A. Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered sublattice. II. Orthorombic  $Zr_3FeD_{6,7}$  with filled  $Re_3B$ -type structure / V.A.Yartys, H.Fjellvag, B.C.Hauback et al. // *J. Alloys Compd.* – 1998. – V. 278. – P. 252–259.
73. Yartys V.A. Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered sublattice. II. Orthorombic  $Zr_3FeD_x$  with filled  $Re_3B$ -type structure / V.A. Yartys, H. Fjellvag, B.C.Hauback et al. // *J. Alloys Compd.* – 1999. – V. 287. – P. 189–194.
74. Yartys V.A. Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered sublattice. V. Orthorombic  $Zr_3CoD_{6,9}$  with filled  $Re_3B$ -type structure / V.A.Yartys, A.B.Riabov, H.Fjellvag et al. // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V. 296. – P. 312–316.
75. Mintz M. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Ti_2MO_x$  ( $M \equiv Fe, Co, Ni$ ;  $O \leq x < 0.5$ ) / Mintz M., Hadari Z., Dariel M. // *J. Less-Com. Met.* – 1980. –V. 74. – P. 287–294.

76. Rupp B. On the change in physical properties of  $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$  during hydrogenation. 1. Actication behaviour of ternary oxides  $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$  and  $\beta$ -Ti // J. Less-Com. Met.. – 1984. – V. 104. – P.51–63.
77. Cekic B. Refinement of the crystal structure of  $Hf_2Fe$  / B. Cekic, B. Prelesnik, S. Koicki et al. // J. Less-Common Met. – 1991. – 171. – P. 9–15.
78. Soubeyroux J.L. Localisation of hydrogen (deuterium) in  $Hf_2FeD_x$  ( $x=0-5$ ) / J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, S. Gerdour et al. // J. Alloys Compd. – 1987. – V. 129. – P. 187–195.
79. Westlake D.G. Deuterium site occupation in the oxygen–stabilized  $\eta$ -carbides  $Zr_3V_3OD_x$ . II. Application of a geometric model // J. Chem. Phys. – 1983. – V. 79, №9. – P. 4532–4536.
80. Rotella F.J. Deuterium site occupation in the oxygen–stabilized  $\eta$ -carbides  $Zr_3V_3OD_x$ . I. Preparation and neutron powder diffraction / F. J. Rotella, H. E. Flotov, D. M. Gruen, J. D. Jorgensen // J. Chem. Phys. – 1983. – 79 (9). – P. 4522–4531.
81. Zavaliy I.Yu. The crystal structure of the oxygen–stabilized  $\eta$ -phase  $Zr_3V_3O_xD_{9,6}$  / I. Yu. Zavaliy, W. B. Yelon, P.Y. Zavalij et al. // J. Alloys Compd. – 2000. – 309. – P. 75–82.
82. Maeland A. F. Structure of  $Zr_4Pd_2OD_x$  / Maeland A. F., Sorby M. H. and Bowman Jr. R. // J. Alloys Compd. – 2004. – 358. – P. 92–97.
83. Brinks H.W. Determination of deuterium site occupation in  $Zr_4Fe_2OD_{4,5}$  / H.W. Brinks, A.J. Maeland, B.C. Hauback et al. // Ibid. – 2003. – 361. – P. 108–112.
84. Yartys V.A Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. I. Crystal structure of  $Zr_2FeD_5$  / V. A. Yartys, H. Fjelvag, B. C. Hauback et al. // Ibid. – 1998. – V. 274 (1-2). – P. 217–221.
85. Mukai D. Hydrogen absorption and desorption properties of Hf–based intermetallic compounds / Mukai D., Miyata H., and Aoki K // J. Alloys Compounds. – 1999. – 293–295. – P. 417–420.

86. Cekic B. Refinement of the crystal structure of  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  / B. Cekic, B. Prelesnik, S. Koicki et al. // *J. Less-Common Metals*. – 1991. – V. 171. – P. 9–15.
87. Ikeda K. Crystal structure of Hf–Fe compounds // *Z. Metallkunde*. – 1977. – V. 68. – P. 195–198.
88. Elliot R. P. Laves type phases of Hafnium // *Trans. Am. Soc. Metals*. – 1961. – Vol.53. – P. 321–329.
89. Song J. Experiment and Simulation on  $\text{Zr}_2\text{Fe}$  Bed for Tritium Capturing / Song J., Wang J., Jiang F., Li P., Zhu Z., Meng D. // *RSC Adv*. –2019. –V. 9. – P. 1472–1475.
90. Fukada S.  $\text{Zr}_2\text{Fe}$  and  $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2$  particle beds for tritium purification and impurity removal in a fusion fuel cycle / Fukada S., Toyoshima Y., Nishikawa M. // *Fusion Eng. Des.* – 2000. – 49. – P. 805–809.
91. Fukada S. Recovery of low-concentration hydrogen from different gas streams with  $\text{Zr}_2\text{Fe}$  particle beds / Fukada S., Tokunaga K., Nishikawa M. // *Fusion Eng. Des.* – 1997. – 36. – P. 471–478.
92. Liger K. HCLL and HCPB coolant purification system: Design of the copper oxide bed / Liger K., Lefebvrea X., Ciampichettib A. et al. // *Fusion Eng. Des.* – 2011. – 86. – P. 1859–1862.
93. Zhang H. Graphene Tailored Thermodynamics and Kinetics to Fabricate Metal Borohydride Nanoparticles with High Purity and Enhanced Reversibility / Zhang H., Xia G., Zhang J. et al. // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – 8. – P. 1702975.
94. Xia G. Monodisperse Magnesium Hydride Nanoparticles Uniformly Self-Assembled on Graphene / Xia G., Tan Y., Chen X. Et al. // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 5981.
95. Huang Y.Q. Graphene-tailored molecular bonds for advanced hydrogen and lithium storage performance / Huang Y.Q., Xia G.L., Zhang J. E et al. // *Energy Storage Mater.* – 2019. – V. 17. P. 178.

96. Xia G. Graphene-wrapped reversible reaction for advanced hydrogen storage / Xia G., Tan Y., Wu F. et al. // Nano Energy. – 2016. – 26. – P. 488.
97. Raj P.  $Zr_2FeH_x$  system hydrided at low temperatures: Structural aspects by Mössbauer and X-ray diffraction studies / Raj P., Suryanarayana P., Sathyamoorthy A. et al. // J. Alloys Compounds. – 1992. – 178. – P. 393–401.
98. Hara M. Hydrogen-induced disproportionation of  $Zr_2M$  (M=Fe, Co, Ni) and repropotionation / Hara M., Hayakawa R., Kaneko Y. Et al. // J. Alloys Compounds. – 2003. – 352. – P. 218–225.
99. Prigent J. Hydrogen trapping properties of Zr-based intermetallic compounds in the presence of CO contaminant gas / Prigent J., Latroche M., Leoni E. et al. // J. Alloys Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 801–803.
100. Roupcová P. Hydrogenation of nanocrystalline Zr-Fe-H powder / Roupcová P., Schneeweiss O., Zhu M. // J. Alloys Compounds. – 2005. – 404. – P. 537–540.
101. Pitt M.P. An *in situ* neutron diffraction study of the termal disproportionation of the  $Zr_2FeD_5$  system / M. P. Pitt, L.K. W. Pitt, H. Fjellvag et al. // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509(18). – P. 5515–55247.
102. Song J. Activation and disproportionation of  $Zr_2Fe$  alloy ashydrogen storage material / J. Song, J. Wang, H. Xu et al. // Molecules. – 2019. – 24(8). – P. 1542–1549.
103. Yartys V.A. Hydrogen ordering and H-induced phase transformations in Zr-based intermetallic hydrides / V. A. Yartys, H. Fjellvag, I. R. Harris et al. // J. Alloys Compd. – 1999. – V. 293–295. – P. 74–87.
104. Zavaliy I.Yu. New hydrides of Zr-based intermetallic compounds // Material Research Society – Symposium Proceedings. DD: Solid State Chemistry of Inorganic materials II. – Boston, USA. – 1998. – Vol. 547. – P.469-474.

105. Zavaliiy I.Yu. Studies of HDDR process in Zr-based oxygen containing  $\eta$ -phases and thermal stability of their hydrides / Zavaliiy I.Yu., Riabov A.B., Yartys V.A., Gutfleisch O., Harris I.R. // Progr. and Abstr. 14<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids. – Budapest, Hungary. – 2000. – P. 45.
106. Zavaliiy I. Yu. Further studies of HDDR process in Zr-based oxygen-stabilized compounds / Zavaliiy I. Yu., Gutfleisch O., Yartys V. A., Harris I. R. // Coll. Abs. VII Intern. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides”. – Alushta, Ukraine. – 2001. – P. 336–339.
107. Яртись В.А. Сплави на основі Zr-V-Fe – ефективні поглиначі водню / Яртись В.А., Завалій І.Ю., Лотоцький М.В., Булик І.І., Новосад П.Б., Шмалько Ю.Ф. // Фізико–хімічна механіка матеріалів – 1991. – № 2. – С. 26-36.
108. Яртись В.А. Абсорбенты водорода низкого давления на основе модифицированных оксидными добавками сплавов Zr-V и Zr-V-Fe / Яртись В.А., Завалий И.Ю., Лотоцкий М.В. // Координационная химия – 1992. – Т.18, № 4. – С. 409-423.
109. Yartys V.A. Oxygen-, boron- and nitrogen-containing zirconium–vanadium alloys as hydrogen getters with enhanced properties / Yartys V.A., Zavaliiy I.Yu., Riabov A.B., Lototsky M.V., Shma'lko Y.F. // Z. Phys. Chem. – 1994. – Bd.183. – P. 485-489.
110. Hydrogen absorption and phase structural characteristics of oxygen-containing Zr–V alloys substituted by Hf, Ti, Nb, Fe / Zavaliiy I.Yu., Riabov A.B., Yartys V.A. // J. Alloys Compd. – 1995. – V. 219. – P. 34–37.
111. Zavaliiy I.Yu. Oxygen modification of (Zr,Ti)-V-Ni alloys: phase composition and absorption-desorption properties / Zavaliiy I.Yu., Saldan I.V., Riabov A.B. // Coll. Abs. VI Intern. Conf. “Hydrogen materials and chemistry of metal hydrides” (ICHMS’1999). – Katsiveli, Ukraine. – 1999. – P. 114.

112. Завалій І.Ю. Дослідження воднесорбційних сплавів Ti(Zr)–Ni як електродних матеріалів для Ni–МГ акумуляторів / Завалій І.Ю, Салдан І.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – № 4. – С. 53–60.
113. Завалій І.Ю. Зарядно-розрядне тестування металогідридних електродів на основі сплавів титану з нікелем / Завалій І., Салдан І., Дубов Ю. // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2002. – Вип. 42. – С. 155–158.
114. Vaivars G. AC Impedance behavior of the  $Ti_4Ni_2O_y$  and  $Ti_{3.5}Zr_{0.5}Ni_2O_y$  type metal-hydride electrodes / Vaivars G., Kleperis J., Mlynarek G., Wojcick G., Zavaliy I.Yu. // Ionics – 1999. – V.5. – P. 292–298.
115. Latroche M. Neutron diffraction study of the deuterides of the overstoichiometric compounds  $LaNi_{5+x}$  / M. Latroche, J. M. Joubert, A. Percherone-Guegan, F. Bouree-Vigneron // J. Solid State Chem. – 2004. – 177. – P. 1219–1229.
116. Vogt T. Site preference of cobalt and deuterium in the structure of a complex  $AB_5$  alloy electrode. A neutron powder diffraction study / T. Vogt, J. J. Reilly, J. R. Jomson et al. // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V. 146(1). – P. 15–19.
117. Poenaru L. HDDR treatment of Ce-substituted  $Nd_2Fe_{14}B$  – based permanent magnet alloys – phase structure evolution. Intergranular processes and magnetic property development / Poenaru L., Lixandru A., Guth K. et al. // J. Alloys Compd. – 2020. – 814. – P. 238–254.
118. Poenaru L. A systematic study of HDDR processing conditions for the recycling of end-of-life Nd–Fe–B magnets / Poenaru L., Lixandru A., Guth K. et al. // J. Alloys Compd. – 2017. – 724. – P. 152215.
119. Friedlmeier G. Cyclic stability of various application-relevant metal hydrides / G. Friedlmeier, A. Manthey, M. Wanner et al. // J. Alloys Compd. – 1995. – 231. – P. 880–887.
120. Groodell P. D. Thermal conductivity of hydriding alloy powders and comparisons of reactor systems // J. Less-Common Met. – 1980. – 74. – P. 175–184.

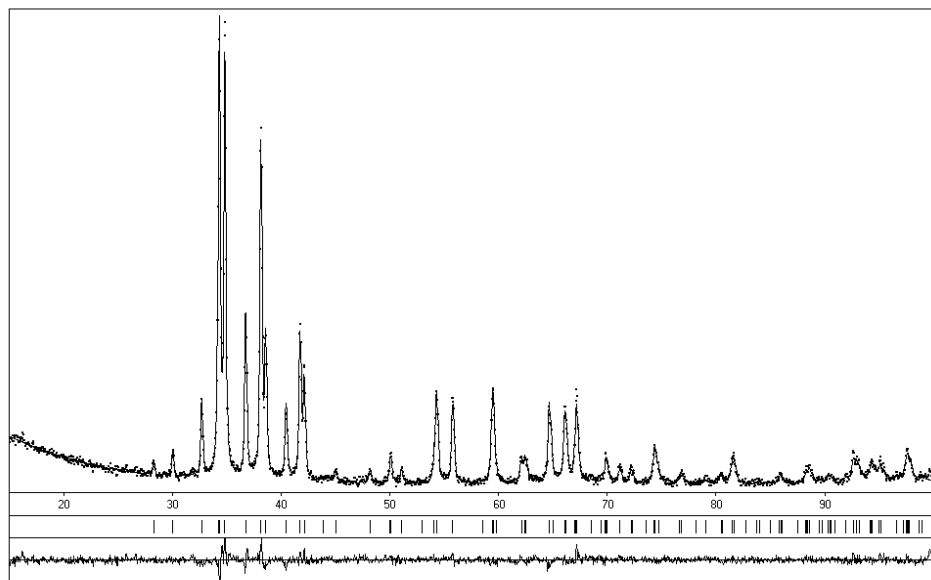
121. Isselhorst A. Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds // *J. Alloys Compd.* – 1995. – 231. – P. 871–879.
122. Колачев Б. А. Сплавы – накопители водорода / Колачев Б. А., Шанин Р. Е., Ильин А. А: Справ. – М.: Металлургия. – 1995. – 384 с.
123. Шпильрайн Е. Е . Введение в водородную энергетику / Шпильрайн Е. Е., Малишенко С. П., Кулешов Г. Г. // – М.: Энергоатомиздат. –1984. – 320 с.
124. Akselrud L.G. *Use of the CSD program package for structure determination from powder data* / L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. N. Grin et al. // *Mater. Sci. Forum.* – 1993. – V. 133–136. – P. 335–340.
125. *The Rietveld Method*. Ed. By R. Young. IUCr. – Oxford University Press. – 2000. – 298 p.
126. *Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF version 0.2*, LLB, Saclay. – 1998.
127. Завалій І. Ю. Вплив високоенергетичного кульового помелу на десорбцію водню та структурний стан сумішей Zr – вмісних матеріалів / Завалій І.Ю., Юрчик М., Вовк О.М., Салдан І.В., Ковальчук І.В. // *Фізико–хімічна механіка матеріалів.* – 2005, №6. – С. 55–59.
128. Zavalii I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3NiO_x$  compounds / I.Yu. Zavalii, R. Černý, I.V. Koval'chuck, I.V. Saldan // *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vol. 360. – P. 173–182.
129. Zavalii I.Yu. Crystal structure of  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  and  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  deuterides / I. Zavalii, I.V. Koval'chuck, R. Cerny, A. Riabov // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2003. – Вип. 43. – С. 48–52.
130. Ковальчук І.В. 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.
131. Zavalii I.Yu. Hydrogen induced changes in crystal structure and magnetic properties of the  $Zr_3MO_x$  (M=Fe, Co) phases / Zavalii I.Yu., Denys R.V., Černý R., Koval'chuck I.V., Wiesinger G., Hilscher G. // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 386. – P. 26–34

132. 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. Ощиповський, І.В. Ковальчук, В.В. Березовець // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – № 3. – С. 93-102.
133. Zavaliiy I.Yu. Hydrogenation of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  alloys and crystal structure analysis of their deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, I.V. Koval'chuck, A.B. Riabov, R.G. Delaplane // Chem. Met. Alloys. – 2009. – Vol. 2(1-2) – P.59–67
134. Zavaliiy 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. Zavaliiy, R.V. Denys, A.B. Riabov, I.V. Koval'chuck, P.Ya. Lyutyi // Chem. Met. Alloys. – 2014. – Vol. 7 – P. 100–105.
135. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, I.V. Koval'chuck, 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.
136. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of Ti/Zr-based  $\eta$ -phase deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, A.B. Riabov, I.V. Saldan, I.V. Koval'chuck // Coll. Abs. IX Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2005. – P. 20.
137. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure of the hydrides of oxygen stabilised  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  compounds // I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, I.V. Kovalchuk, R.G. Delaplane, H. Rundlöf / Coll. Abs 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Hydrogen Matter. (ISOHIM'2005). – Uppsala, Sweden. – 2005. – P06.
138. Koval'chuck I.V. Crystal structure of  $Hf_4Fe_2O_xD_y$  deuterides / I.V. Koval'chuck, R.V. Denys, R. Cerny, I.Yu. Zavaliiy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 101.
139. Zavaliiy I.Yu. Structural peculiarities of  $(Zr)Hf_4Fe_2O_xD_y$  deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, I.V. Koval'chuck, R. Černý, V. Pecharski, P. Zavalij //

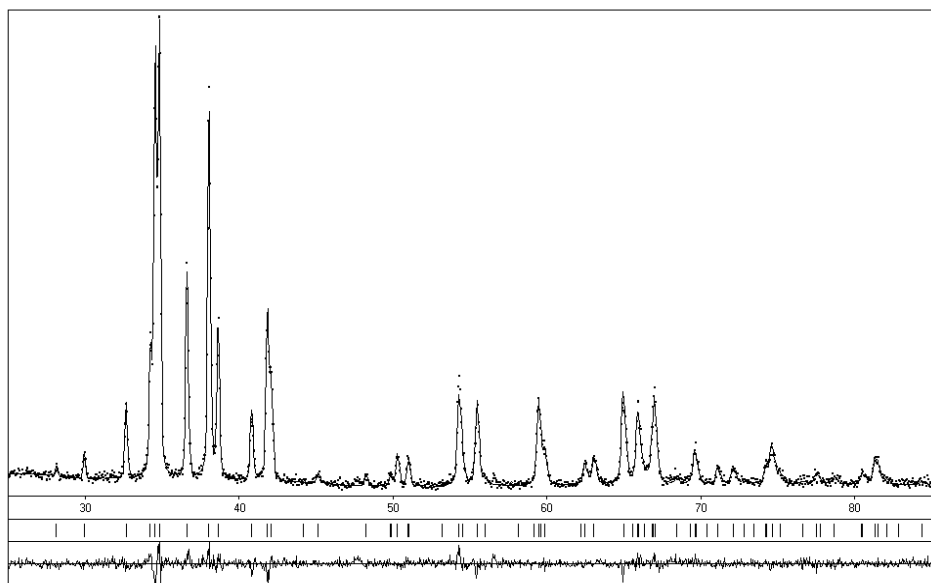
- Coll. Abs. "International Symposium on Metal Hydrogen Systems: Fundamental and Applications". (MH-2010). – Moscow, Russia. – 2010. – P. M2-II-179.
140. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $\kappa$ -Zr<sub>9</sub>V<sub>4</sub>SH<sub>-23</sub> / I.Yu. Zavaliiy, R. Černý, I.V. Koval'chuck, A.B. Riabov, R.V. Denys // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 404-406. – P.118–121.
141. Koval'chuck I. Synthesis of hydrides of  $\kappa$ -phases and their crystal structure / I. Koval'chuck, A. Riabov, R. Denys, I. Zavaliiy // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2005. – Вип. 46. – С. 90–95.
142. Koval'chuck I.V. Crystal structure of  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>16.8</sub> deuteride / I.V. Koval'chuck, R. Černý, R.V. Denys, I.Yu. Zavaliiy // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – Vol. 1(2). – P. 180–184.
143. Koval'chuck I.V. Crystal structure of the  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>15.7</sub> deuteride / I.V. Koval'chuck, R. Černý, R.V. Denys, I. Yu. Zavaliiy // *Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds.* – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 98.

**Додаток А:**

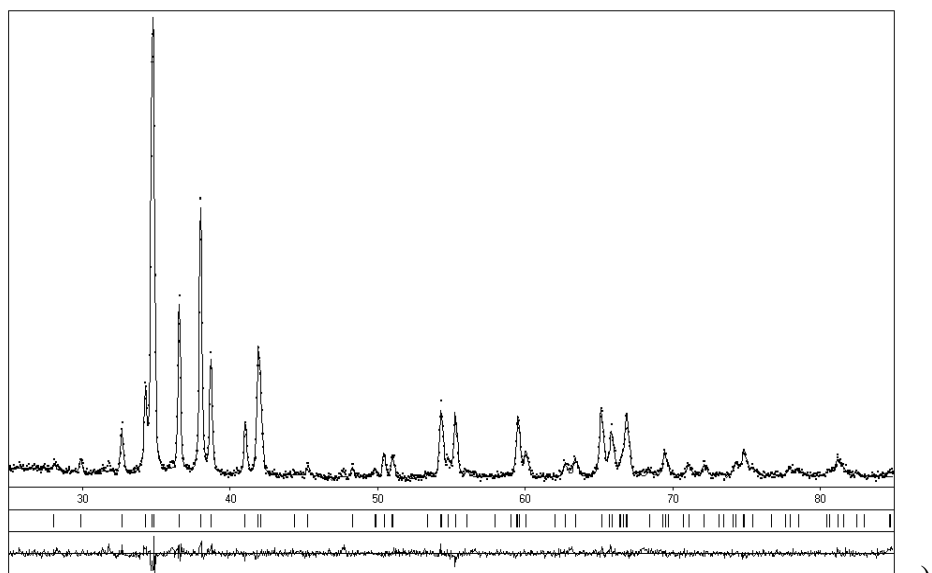
Розрахунковий (•), теоретичний (—) та різницевий нижня лінія) профілі рентгенівських дифрактограм для вихідних фаз  $Zr_3NiO_x$ : x=0.4 (а); x=0.6 (б); x=0.8 (в); x=1.0 (г).



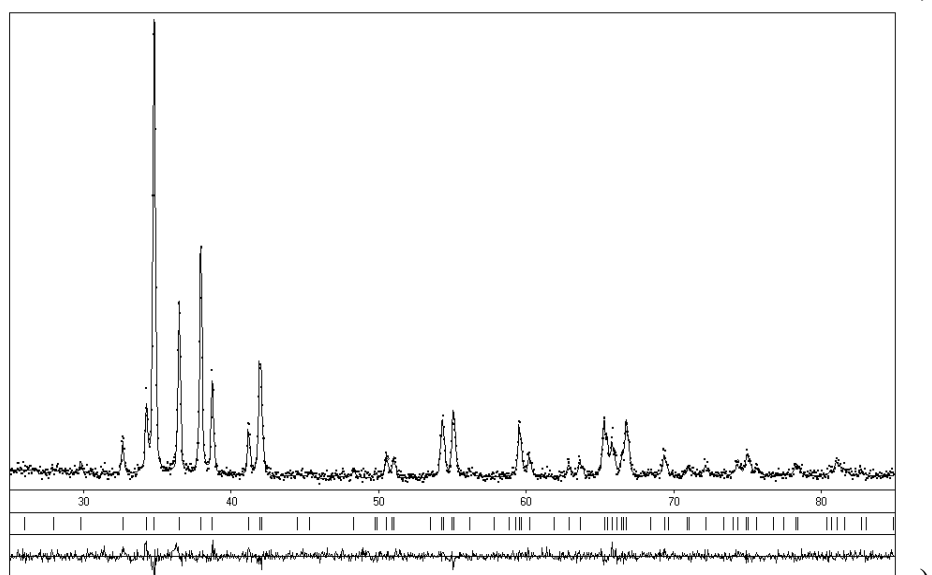
а)



б)



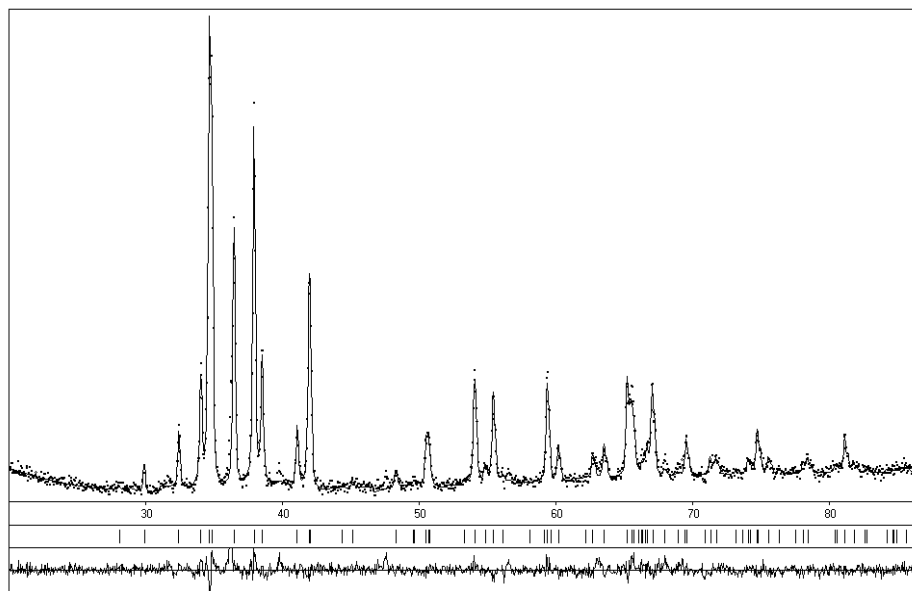
B)



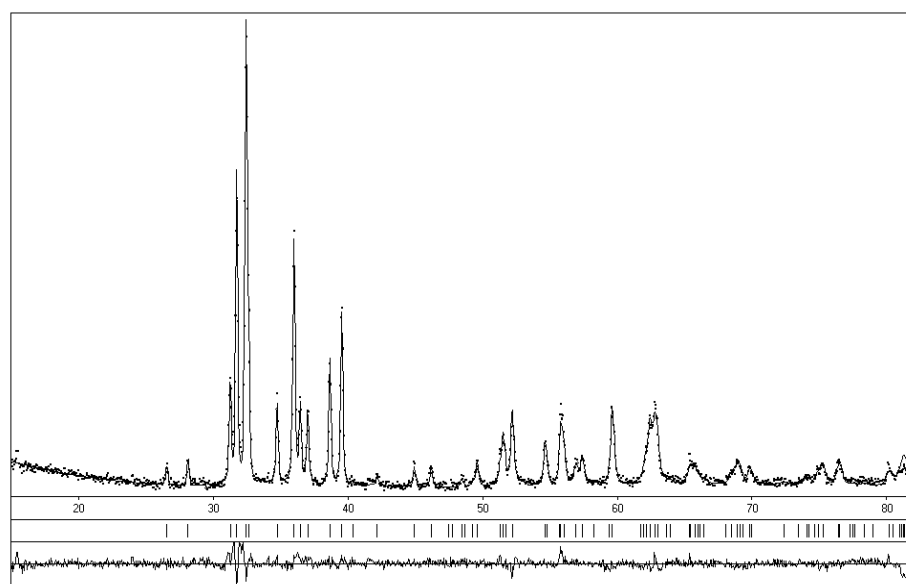
Г)

**Додаток Б:**

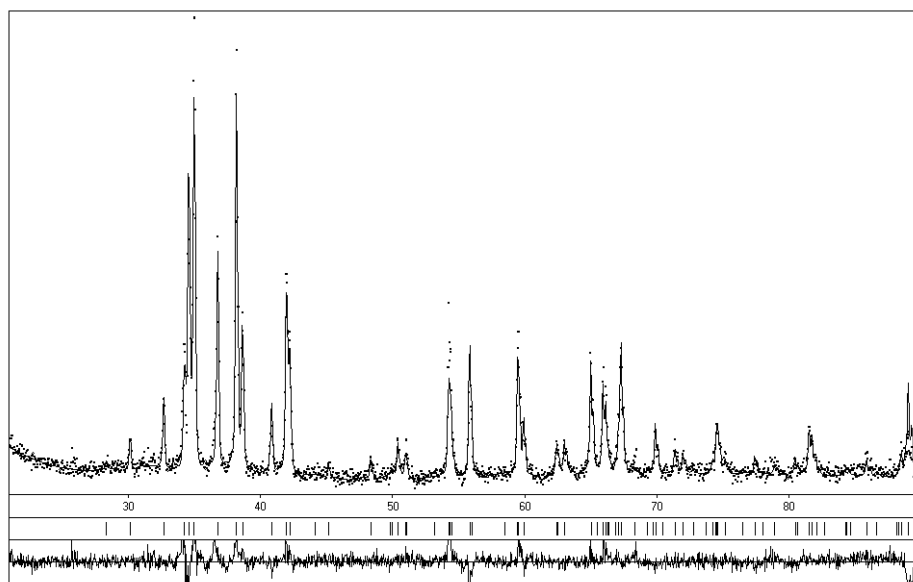
Розрахунковий (•), теоретичний (—) та різницевий (нижня лінія) профілі рентгенівських дифрактограм для вихідних фаз  $Zr_3CoO_x$  та їх гідридів:  $x=0.8$  (а-б);  $x=0.4$  (в-г).



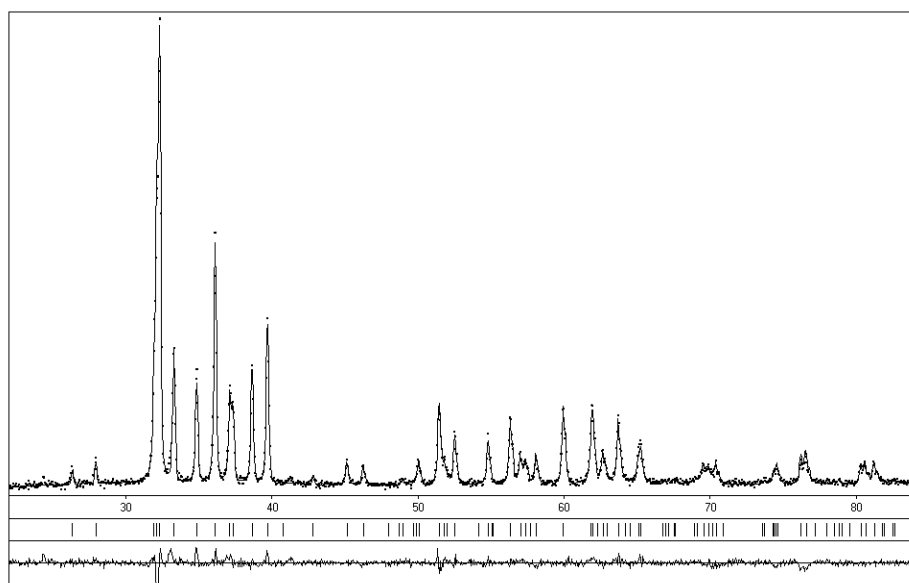
а)



б)



B)



Gamma)

## Додаток В:

## ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

## Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Zavaliy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3NiO_x$  compounds / I.Yu. Zavaliy, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, I.V. Saldan. // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 360. – P. 173–182.
2. Zavaliy I.Yu. Hydrogen induced changes in crystal structure and magnetic properties of the  $Zr_3MO_x$  (M=Fe, Co) phases / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, G. Wiesinger, G. Hilscher // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 386. – P. 26–34.
3. Zavaliy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $\kappa$ - $Zr_9V_4SH_{-23}$  / I.Yu. Zavaliy, R. Černý, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.V. Denys // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 404-406. – P.118–121.
4. Zavaliy I. Yu. Crystal structure of  $Zr_3NiO_{0.8}D_{6.05}$  and  $Zr_3NiO_{1.0}D_{5.72}$  deuterides / I. Zavaliy, **I.V. Koval'chuck**, R. Cerny, A. Riabov // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2003. – Вип.43. – С. 48–52.
5. **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.
6. **Koval'chuck I.** Synthesis of hydrides of  $\kappa$ -phases and their crystal structure / **I. Koval'chuck**, A. Riabov, R. Denys, I. Zavaliy // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2005. – Вип. 46. – С. 90–95.
7. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of  $\kappa$ - $Hf_9Mo_4SiD_{16.8}$  deuteride / **I.V. Koval'chuck**, R. Černý, R.V. Denys, I.Yu. Zavaliy // Chem. Met. Alloys. – 2008. – Vol. 1(2). – P. 180–184.
8. Zavaliy I.Yu. Hydrogenation of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  alloys and crystal structure analysis of their deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, A.B. Riabov, R.G. Delaplane // Chem. Met. Alloys. – 2009. – Vol. 2(1-2) – P.59–67

9. Zavaliiy 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. Zavaliiy, R.V. Denys, A.B. Riabov, **I.V. Koval'chuck**, P.Ya. Lyutyu // Chem. Met. Alloys. – 2014. – Vol. 7 – P. 100–105.
10. **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.
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. Ощাপовський, **І.В. Ковальчук**, В.В. Березовець // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – № 3. – С. 93-102.

#### **Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:**

1. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis for prediction of H-sublattice in new  $k$ -phase  $Zr_9V_4SH_{23.5}$  hydride / I.Yu. Zavaliiy, 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)
2. Zavaliiy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3FeO_x$  phases with  $Re_3B$ -type of structure / I.Yu. Zavaliiy and **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. VIII Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Ukraine, Lviv. – 2002. – P. 133. (стендова доповідь)
3. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $\kappa$ - $Zr_9V_4SH_{23.5}$  hydride / I.Yu. Zavaliiy, 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)
4. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure and properties of  $Zr(Hf)_3MO_x$  (M=Fe,Co,Ni) hydrides / I.Yu. Zavaliiy, 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)

5. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of Zr(Hf)-based  $k$ -phase hydrides / I.Yu. Zavaliiy, 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)
6. Zavaliiy I.Yu. Hydrogen desorption and structural characterization of ball-milled Zr-based mixtures / I.Yu. Zavaliiy, 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).
7. **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. Zavaliiy // Coll. Abs. X Int. Conf. "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials" (ICHMS-2007). – Sudak, Crimea, Ukraine. – 2007. – P. 242-243 (стендова доповідь).
8. **Koval'chuck I.V.** Synthesis of hydrides of  $\kappa$ -phases and their crystal structure / **I.V. Koval'chuck**, I.Yu. Zavaliiy, A.B. Riabov // Coll. Abs. Vth Int. Sem. Phys. Chem. Solids. – Lviv. – 2004. – P.104 (усна доповідь).
9. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, 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. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure analysis of Ti/Zr-based  $\eta$ -phase deuterides / I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, A.B. Riabov, I.V. Saldan, **I.V. Koval'chuck** // Coll. Abs. IX Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2005. – P. 20. (стендова доповідь)
11. Zavaliiy I.Yu. Crystal structure of the hydrides of oxygen stabilised  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  compounds // I.Yu. Zavaliiy, R.V. Denys, **I.V. Kovalchuk**,

R.G. Delaplane, H. Rundlöf / Coll. Abs 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Hydrogen Matter. (ISOHIM'2005). – Uppsala, Sweden. – 2005. – P06. (стендова доповідь)

12. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of the  $\kappa$ -Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>SiD<sub>15.7</sub> deuteride / **I.V. Koval'chuck**, R. Černý, R.V. Denys, I. Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 98. (стендова доповідь)
13. **Koval'chuck I.V.** Crystal structure of Hf<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>D<sub>y</sub> deuterides / **I.V. Koval'chuck**, R.V. Denys, R. Cerny, I.Yu. Zavaliy // Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. of Internet. Compds. – Lviv, Ukraine. – 2007. – P. 101. (стендова доповідь)
14. Zavaliy I.Yu. Structural peculiarities of (Zr)Hf<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>D<sub>y</sub> deuterides / I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, **I.V. Koval'chuck**, 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)