

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

**ЧОРНА НАТАЛІЯ ОЛЕГІВНА**

УДК546.3+548.3+621.355.8

**ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn  
(ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ДЕЯКІ  
ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК)**

02.00.01 – неорганічна хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

ЛЬВІВ – 2024

*Дисертацією є рукопис.*

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**Павлюк Володимир Васильович**,  
Львівський національний університет імені Івана  
Франка Міністерства освіти і науки України,  
професор кафедри неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Шаповал Павло Йосифович**,  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
Міністерства освіти і науки України  
завідувач кафедри фізичної, аналітичної та загальної  
хімії Інституту хімії та хімічних технологій  
м. Львів

кандидат хімічних наук, доцент  
**Зубака Оксана Василівна**  
Ужгородський національний університет  
Міністерства освіти і науки України,  
доцент кафедри неорганічної хімії  
м. Ужгород

Захист відбудеться “12” червня 2024 р. о 17.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

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

Автореферат розісланий “8” травня 2024 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої Вченої Ради



Яремко З.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** З розвитком науки і технології постає питання отримання нових матеріалів з покращеними фізико-хімічними властивостями. Основним пріоритетом, яким керуються практично всі розвинуті країни світу, є впровадження нових металічних, композиційних матеріалів з необхідними фізико-хімічними, техніко-економічними та екологічними характеристиками.

Рідкісноземельні метали застосовують у найрізноманітніших галузях. Ці метали та їхні сполуки використовують як каталізatori, легуючі добавки у сталях і сплавах, магнітні матеріали, у виробництві оптичного скла та кераміки, металогідридних акумуляторів, магнітних рефрижераторів, електроніки, в атомній техніці, медицині тощо.

Сплави феруму та мангану застосовують в металургії для виплавлення сталей, отримання порошків, призначених для виготовлення деталей методом порошкової металургії, зварювальних матеріалів, акумуляторів тощо. Залізо, яке має високу магнітну проникність, та сталь, що містить незначну кількість вуглецю, часто використовують в електротехніці, як магнітом'який сплав. Також залізо використовують для підвищення зносостійкості та твердості деталей в автомобільній промисловості. Манган додають до сталей для покращення їхніх механічних властивостей.

Цинк належить до кольорових металів, часто використовується для захисту сталі від корозії (оцинкування поверхні), як конструкційний матеріал для цинкографії анодів для електролізерів і гальванічних елементів, для створення цинк-повітряних акумуляторів, хімічних джерел електричної енергії, в поліграфії.

Підсумовуючи інформацію про характеристики та сфери використання чистих металів та деяких їхніх сполук можна прогнозувати, що нові інтерметаліди, які утворюються в досліджених системах  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$ , будуть також мати широкий спектр корисних фізико-хімічних властивостей та галузей застосування.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема держбюджетних тем: “Енергоємні електроди на основі інтерметалідів для літійових і металогідридних батарей” (номер державної реєстрації 0113U003056), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (номер державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (номер державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (номер державної реєстрації 0118U003609), “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності” (номер державної реєстрації 0121U107937).

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Наука виникає із практичних потреб і розвивається на їх основі, тому є підстави стверджувати, що головною її рушійною силою є суспільні потреби. З часом вони зростають, ускладнюються й навіть диференціюються. Тому в умовах значного прискорення темпів науково-технічного прогресу перед науковцями постає проблема синтезу нових прогресивних матеріалів, вдосконалення їхніх

хімічних та фізичних властивостей. Дуже важливе значення надається сплавам на основі перехідних металів, легованих рідкісноземельними металами, які широко використовуються в різних галузях промисловості, зокрема в металургії, машинобудуванні, атомній техніці, радіоелектроніці, хімічній промисловості та медицині.

**Метою дисертаційної роботи** є вивчення взаємодії цинку із рідкісноземельними (La, Gd) та перехідними (Mn, Fe) металами, шляхом побудови ізотермічних перерізів їхніх діаграм стану при 670 К (система La–Fe–Zn) та 770 К (системи La–Mn–Zn, Gd–Fe–Zn, Gd–Mn–Zn), визначення областей гомогенності, кристалічної та електронної структури виявлених фаз, дослідження їх електрохімічних та сорбційних властивостей, що дасть можливість вести цілеспрямований пошук нових перспективних матеріалів для хімічних джерел електричної енергії.

У дисертаційній роботі поставлено такі **завдання**: синтезувати сплави систем La–Mn–Zn, Gd–Fe–Zn, Gd–Mn–Zn та La–Fe–Zn, дослідити їх фазовий склад, визначити протяжність областей гомогенності, кристалічну структуру нових тернарних сполук та твердих розчинів на основі бінарних сполук, провести їх кристалохімічний аналіз, встановити кореляції між хімічним складом інтерметалічних фаз і гідрогенсорбційними та електрохімічними властивостями, дослідити кристалохімічні спорідненості для нових фаз з відомими типами структур, проаналізувати електронну структуру сполук на основі квантово-хімічних розрахунків.

**Об'єкт дослідження** – взаємодія компонентів у потрійних системах цинку з рідкісноземельними (La, Gd) та перехідними металами (Fe, Mn).

**Предмет дослідження** – фазові рівноваги у досліджених системах; області гомогенності, кристалічні та електронні структури тернарних інтерметалідів і твердих розчинів на основі бінарних сполук, електрохімічні та сорбційні характеристики фаз.

**Методи дослідження** – електродуговий та індукційний синтез, рентгенівська дифракція порошку, рентгенівська дифракція монокристалу, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, рентгенфлуоресцентна спектроскопія, електрохімічне гідрування, циклічна вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У результаті досліджень вперше досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах {La, Gd}–{Fe, Mn}–Zn, встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 670 К (La–Fe–Zn) та при 770 К (Gd–Fe–Zn, La–Mn–Zn і Gd–Mn–Zn) у повному концентраційному інтервалі. Встановлено існування 10 нових тернарних сполук. Методом монокристалу визначено структуру 4 нових тернарних фаз, методом порошку – 5 нових тернарних фаз та метастабільної фази приблизного складу  $\sim \text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , кристалічна структура якої поки що не встановлена. Проведено дослідження електрохімічних властивостей сполук, що кристалізуються у структурах типів CsCl, K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>, MgCu<sub>2</sub>, CaCu<sub>5</sub>, Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> і BaCd<sub>11</sub>. Вивчено вплив легуючого компонента на гідрогенсорбційні властивості фаз зі структурою MgCu<sub>2</sub>, а також досліджено корозійну стійкість електродів методами вольтамперометрії та

електрохімічної імпедансної спектроскопії. Досліджено електронну структуру сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  та функцію локалізації електронної густини. Встановлено, що нова тернарна сполука  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  кристалізується у власному структурному типі, похідному від бінарного типу  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Експериментальні дані про фазові рівноваги у досліджених системах, структуру та властивості сполук, які в них утворюються, розширюють знання про взаємодію елементів у потрійних системах і є основою для пошуку нових перспективних матеріалів. Кристалографічні характеристики сполук  $\text{LaMn}_{0,36}\text{Zn}_{4,64}$  (СТ  $\text{PrNi}_2\text{Al}_3$ , СП  $hP6$ , ПГ  $P6/mmm$ ) і  $\text{LaMn}_{0,12}\text{Zn}_{4,88}\text{H}_{0,044}$  (СТ  $\text{CaCu}_5$ , СП  $hP6$ , ПГ  $P6/mmm$ ) внесені в базу Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія, Японія).

**Особистий внесок здобувачки.** Формулювання теми, постановка мети і визначення завдань досліджень проведено разом з науковим керівником проф. Павлюком В.В. та доц. Зелінською О.Я. Пошук, аналіз та систематизація літературних даних виконані дисертанткою самостійно.

Синтез сплавів проведено разом з наук. співроб. Зелінським А.В., наук. співроб. Корданом В.М., студентами Андраш В. В., Породко О.І., Михайлевич А.М. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано спільно з доц. Зелінською О.Я., наук. співроб. Зелінським А.В., наук. співроб. Корданом В.М. та наук. сп. Тарасюком І.І. Енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію деяких зразків проведено разом з зав. лаб. Серкізом Р.Я. Проведення електрохімічних досліджень, отримання СЕМ-зображень та ЕДРС зразків проведено спільно із наук. співроб. Корданом В.М. Дослідження з використанням методу циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії проведені у співпраці з д-рами Ковальчиком Г. та Ключак К. (Університет Яна Длугоша, м. Ченстохова, Польща). Монокристалні дослідження проведено у співпраці з проф. Маром А. (Університет Альберти, м. Едмонтон, Канада).

Обговорення результатів, підготовка публікацій до друку проведені разом із науковим керівником проф. Павлюком В.В. та доц. Зелінською О.Я.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідали та обговорювали на 7 звітних наукових конференціях працівників Університету (2015-2021 р.р.), 2 наукових семінарах кафедри неорганічної хімії (2019 р., 2023 р.), і на 22 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: II, III, V, VI Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих вчених та студентів "Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи" (2012, 2014, 2018, 2020, м. Луцьк); XIV-XIX Науковій конференції "Львівські хімічні читання" (2013-2023, м. Львів); International Scientific Congress "Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology" (2015, Lviv); XIII-XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (2016, 2019, 2023, Lviv); XXI, XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (2018, Czestochowa, Poland, 2020, Lviv); XX Українській конференції з неорганічної хімії (2018, м. Дніпро); II-IV, VI International (XII- XIV, XVI Ukrainian) Scientific Conference for Students and Young Scientists Current Chemical Problems (2019-2021, 2023, Vinnytsia); XXI International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists "Modern Chemistry Problems" (2020, Kyiv).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури (160 найменувань ) та 6 додатків. Основний зміст роботи викладений на 109 сторінках друкованого тексту, містить 45 таблиць і 69 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 232 сторінки.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження та її актуальність, визначено мету, основні завдання та напрямки досліджень. Висвітлено наукову новизну, практичне значення одержаних результатів та зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

У **першому розділі** наведені фізико-хімічні характеристики чистих компонентів, які утворюють досліджувані потрійні системи  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$ , описано подвійні системи, що їх обмежують, наведені кристалографічні характеристики бінарних сполук цих систем, літературні дані про споріднені потрійні системи  $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-Zn$  та  $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-\{Cd, Hg\}$ , а саме: ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічну структуру тернарних сполук. Проведено аналіз взаємодії компонентів в системах, особливостей кристалічної структури тернарних сполук та прогнозування взаємодії компонентів у досліджених системах.

У **другому розділі** описано методику експериментальних досліджень. Зразки залежно від компонентного складу виготовляли різними методами. Зразки, що містили Zn до 70 ат. % синтезували в електродуговій печі із 10 % надлишком цинку. Зразки зі значним вмістом цинку синтезували в індукційній печі у танталових тиглях.

Зразки для дослідження масою 1г виготовляли сплавленням шихти, яка складалась із металів високої чистоти (лантан – 0,999, гадоліній – 0,9987, ферум – 0,9998, манган – 0,999, цинк – 0,999 частки основного компонента), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону під тиском  $1,0 \times 10^5$  Па. Склад сплавів контролювали порівнянням маси шихти з масою сплаву. Якщо втрати під час плавлення не перевищували 2 мас. %, то склад сплаву приймали таким, що дорівнює складу шихти. Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 670 К (система La-Fe-Zn) та 770 К (системи La-Mn-Zn, Gd-Fe-Zn, Gd-Mn-Zn) протягом трьох місяців, після цього гартували в холодній воді. Контроль гомогенності та рівноважності зразків виконували рентгенографічно.

Рентгенівське дослідження порошків синтезованих сплавів проводили, використовуючи дифрактометр ДРОН-2.0М (FeK $\alpha$ -випромінювання) та Rigaku Miniflex D600 (CuK $\alpha$ -випромінювання). Отримані експериментально дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, відомих бінарних і тернарних сполук (програма PowderCell) та уточнювали параметри елементарних комірок виявлених фаз (програма LATCON). Повнопрофільне уточнення кристалічної структури сполук виконували методом Рітвельда, використовуючи програму FullProf.

Для контролю складу сплавів під час синтезу (особливо з високим вмістом цинку) та дослідження морфології поверхні шліфів та

порошкоподібних зразків використали методи: скануюча електронна мікроскопія, рентгенфлуоресцентна спектроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

Скануючу електронну мікроскопію та енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію проводили за допомогою автоматичного скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU, оснащеного енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором (система Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max<sup>N20</sup>) у Центрі колективного користування “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук”, скануючого електронного мікроскопа з елементним мікроаналізатором PEMMA-102-02 у Науково-технічному і навчальному центрі низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка та скануючого електронного мікроскопа EVO-40 XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350 у Фізико-механічному інституті НАН України ім. Г.В.Карпенка.

Рентгенфлуоресцентну спектроскопію зразків проводили з використанням лабораторного аналізатора ElvaX Pro. Метод дозволяє контролювати загальний склад сплавів під час синтезу, а також електродів під час електрохімічних процесів (зміщення складу під час протравлення поверхні чи корозійних процесів). Для отримання високоенергетичного рентгенівського спектру використали Rh-рентгенівську трубку.

Експериментальні масиви інтенсивностей монокристалів одержували з допомогою автоматичного монокристалного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (MoK $\alpha$ -випромінювання) та Bruker PLATFORM/SMART APEXII CCD (MoK $\alpha$ -випромінювання). На основі цих даних обчислювали карти міжатомної функції та електронної густини, міжатомні відстані та валентні кути, уточнювались координати атомів, їхні ізотропні, анізотропні теплові параметри та заселеність позицій. Усі необхідні розрахунки здійснювали методом повноматричного уточнення найменших квадратів із використанням пакету програм SHELXL-97.

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування проводили у прототипах хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ) “Swagelok-cell”. За анод брали зразок кількістю 0,3 г, який розтирали в порошок та змішували із електролітом до гомогенної консистенції і заповнювали простір анодної частини ХДЕЕ. Як катод застосовували змочену електролітом суміш свіжо приготованого Ni(OH)<sub>2</sub> і графіту (90 та 10 мас. %, відповідно). Додавання невеликої кількості графіту покращує провідність. Катод та анод в ХДЕЕ розділені сепаратором із целюлози, просоченим електролітом – 6 М розчином калій гідроксиду. Електрохімічні дослідження проводили на двоканальному гальваностаті MTech G410-2.

Циклічну вольтамперометрію та електрохімічну імпедансну спектроскопію проводили з використанням 3-електродного прототипу та потенціостату-гальваностату від CH Instruments (Остін, Техас, США). З метою характеристики електрохімічного гідрування досліджуваних сплавів електродні матеріали готували подрібненням порошків 80 мас. %, що діє як активний матеріал, 10 мас. % чорного вуглецю (електропровідна добавка) і 10 мас. % сполучного полімеру PVDF в агатовій ступці. Електрохімічну характеристику

проводили в електродній комірці SWAGelok. В якості електрода порівняння використовували  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  або  $\text{Hg}/\text{HgO}$ . Швидкість сканування потенціалу становить 10 мВ/с від катодного у напрямку до анодного.

Електрохімічне літіювання твердих розчинів  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  проводили, використовуючи робочий електрод на основі  $\text{LiCoO}_2$  та  $\text{Li}$  як електрод порівняння. Електрохімічну інтеркаляцію натрію у структуру  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  проводили, використовуючи металічний  $\text{Na}$  як електрод порівняння і  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  як робочий електрод, відповідно. Використовували неводний апротонний електроліт на основі етиленкарбонат/диметилкарбонат, що містить іони  $\text{Li}^+$  або  $\text{Na}^+$ . Анод і катод були розділені сепаратором Celgard 2320 із просоченим електролітом.

Квантово-хімічні розрахунки нових фаз проводили методом ТВ–LMTO–ASA (метод лінійної комбінації атомних орбіталей в апроксимації молекулярних орбіталей). Для розрахунків електронної структури вихідною інформацією є фізико-хімічні характеристики елементів, кристалічна структура сполук. Програмний пакет ТВ–LMTO–ASA дає можливість якісно та кількісно оцінити функцію електронної локалізації (ELF), а також інтерпретувати розподіл електронної густини в площині чи в просторі та кількісно оцінити тип хімічного зв'язку.

У **третьому розділі** представлено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у потрійних системах  $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Mn}, \text{Fe}\}-\text{Zn}$ , кристалічної структури утворених сполук, результати електрохімічного гідрування окремих фаз, вольтамперних досліджень.

**Система La–Fe–Zn.** Для дослідження потрійної системи  $\text{La}-\text{Fe}-\text{Zn}$  було синтезовано 24 сплави. На основі результатів рентгенофазового аналізу сплавів та скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи в повному концентраційному інтервалі при 670 К (рис. 1). В літературних джерелах є дані про існування тернарної сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 9,127 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,341 \text{ \AA}$ ). Нами підтверджено її існування, проте уточнення кристалічної структури даної сполуки вказує на склад  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  та структуру типу  $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$ , в якому кристалізуються ізоструктурні сполуки потрійних систем  $R-M-Zn$  знайдені раніше. У зразку  $\text{La}_{11}\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{78}$  знайдено монокристал, розшифрування якого дало нам склад сполуки  $\text{LaZn}_{9,88}\text{Fe}_{2,12}$ , що кристалізується у власному структурному типі. Кристалографічні характеристики тернарних сполук, наведені у табл. 1.



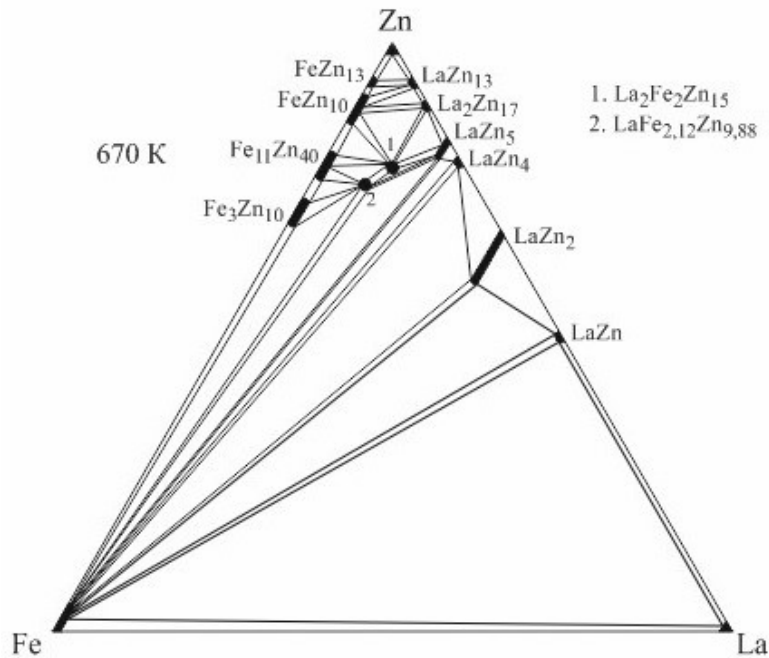


Рисунок 1– Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К

На основі бінарних сполук системи La–Fe–Zn простежується утворення незначних твердих розчинів заміщення вздовж ізоконцентрати La. Причому найбільшу протяжність  $\sim 8$  ат. % має твердий розчин на основі бінарної сполуки  $\text{LaZn}_2$  (СТ  $\text{CeCu}_2$ , ПГ *Imma*, СП *oI12*). Параметри та об'єм елементарної комірки зі збільшенням вмісту Феруму змінюються в межах  $a = 4,689\text{-}4,623(8)$  Å,  $b = 7,638\text{-}7,645(11)$  Å,  $c = 7,593\text{-}7,559(7)$  Å,  $V = 271,9\text{-}267,1(4)$  Å<sup>3</sup>. Сполука  $\text{LaZn}_5$  (СТ  $\text{CaCu}_5$ , ПГ *P6/mmm*, СП *hP6*) розчиняє до 3 ат. % Fe. Зі збільшенням вмісту Феруму параметри та об'єм елементарної комірки змінюються в межах  $a = 5,471\text{-}5,436(3)$  Å,  $c = 4,264\text{-}4,257(2)$  Å,  $V = 110,5\text{-}109,0(1)$  Å<sup>3</sup>. Сполука  $\text{LaZn}$  за результатами мікроструктурного та рентгенофазового аналізу, як і інші бінарні фази, третього компонента практично не розчиняє.

**Система La–Mn–Zn.** Для дослідження взаємодії компонентів в потрійній системі La–Mn–Zn було синтезовано 30 зразків. Методом рентгенофазового аналізу встановлено кількість фаз в сплавах, якісний склад і уточнено параметри елементарних комірок виявлених фаз (рис. 2). В області вмісту цинку  $> 70$  ат. % встановлено існування нової тернарної сполуки складу  $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$ , також досліджено її кристалічну структуру методом рентгенівської дифракції монокристалу. Встановлено, що сполука кристалізується в структурному типі  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (ПГ *R $\bar{3}m$* , СП *hR57*,  $a = 9,0732(6)$  Å,  $c = 13,2610(11)$  Å,  $V = 945,43(12)$  Å<sup>3</sup>). Також виявлено фазу змінного складу  $\text{LaMn}_{0,42\text{-}0,38}\text{Zn}_{0,58\text{-}0,62}$  зі структурою типу  $\text{CsCl}$  (ПГ *Pm $\bar{3}m$* , СП *cP2*,  $a = 3,7741(3)\text{-}3,7785(4)$  Å,  $V = 53,758(7)\text{-}53,946(10)$  Å<sup>3</sup>). Кристалічну структуру досліджували методом рентгенівської дифракції монокристалу. В області вмісту лантану  $> 70$  ат. % виявили нову тернарну сполуку складу  $\sim \text{La}_6\text{MnZn}$ , що кристалізується у структурі типу  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ . Кристалографічні характеристики сполук системи La–Mn–Zn наведені у таблиці 1.

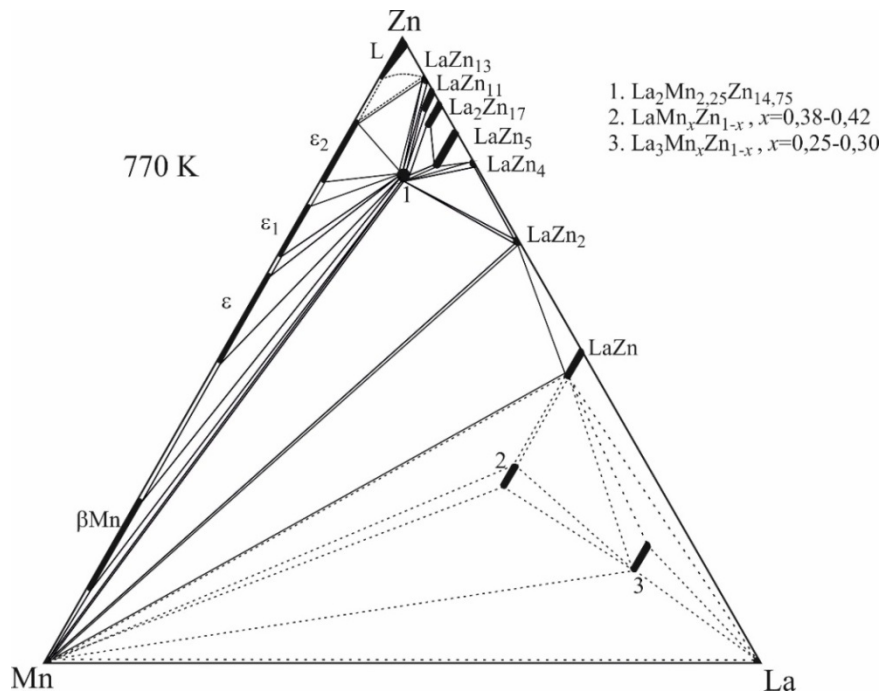


Рисунок 2 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Mn–Zn при 770 К

Зміна параметрів комірки для подвійної фази LaZn у зразках вказує на ймовірне розчинення Mn в цій фазі. Результати ЕДРС підтвердили наявність твердого розчину заміщення протяжністю 4,4 ат. % (ПГ  $Pm\bar{3}m$ , СП  $cP2$ ,  $a = 3,764(1)-3,750(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 53,3(4)-52,73(3) \text{ \AA}^3$ ). РФА зразків і уточнення параметрів елементарних комірок виявлених фаз показали, що їхні значення для бінарної фази LaZn<sub>5</sub> змінюються в межах  $a = 5,470(1)-5,445(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,298(1)-4,291(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 111,39(5)-110,17(6) \text{ \AA}^3$ , що свідчить про розчинення Mn в цій фазі. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках визначено на основі результатів енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії і не перевищує 4 ат. %. Методом монокристалу встановлено, що фаза LaZn<sub>4,64</sub>Mn<sub>0,36</sub> кристалізується у структурі типу CaCu<sub>5</sub> (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 5,4463(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,2920(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 110,25(3) \text{ \AA}^3$ ).

**Система Gd-Fe-Zn.** Для вивчення взаємодії компонентів у потрійній системі Gd–Fe–Zn було синтезовано 31 трикомпонентний та 3 двокомпонентні сплави. Згідно результатів РФА та СЕМ-аналізу зразків досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Fe–Zn при температурі відпалу зразків 770 К в повному концентраційному інтервалі (рис. 3). З літературних даних відомо про існування двох тернарних сполук, а саме: Gd<sub>2</sub>FeZn<sub>20</sub> (СТ CeCr<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>) та Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>). Проте при температурі відпалу нами підтверджено тільки сполуку Gd<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>14</sub>. Однак, виявлено існування нової потрійної сполуки складу  $\sim\text{Gd}_{13}(\text{Fe},\text{Zn})_{58}$ , що кристалізується в надструктурі до бінарного типу Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub> (ПГ  $P6_3/mmc$ , СП  $hP142$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 14,335968(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,058716(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 2502,25(9) \text{ \AA}^3$ ). Кристалографічні характеристики виявлених тернарних сполук наведені у табл. 1.

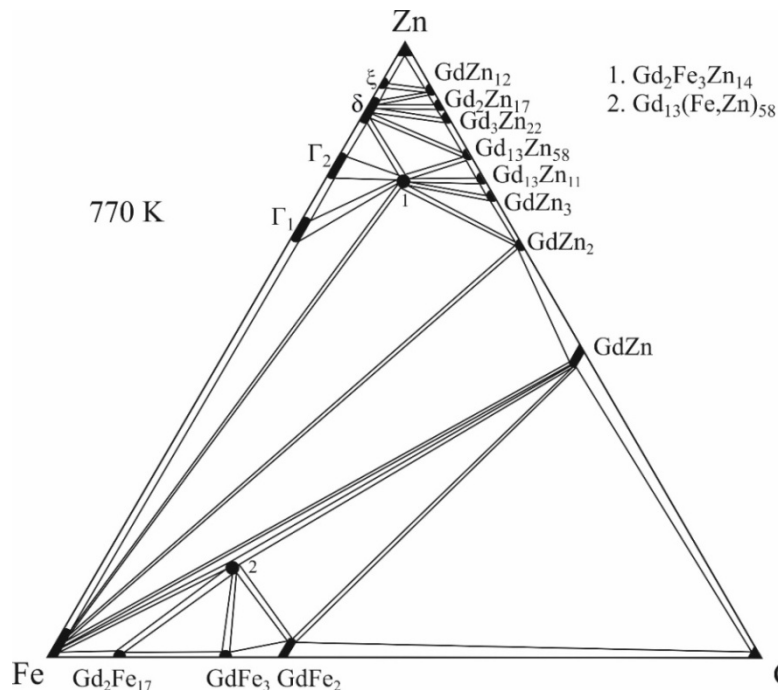


Рисунок 3 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Fe–Zn при 770K

На основі бінарних сполук GdZn та GdFe<sub>2</sub> утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю близько 2 ат. %, що видно також із СЕМ-аналізу. Фаза GdZn розчиняє близько 2 ат. % Fe, також фаза GdFe<sub>2</sub> розчиняє близько 2 ат. % Zn. Параметри елементарної комірки для тернарного твердого розчину GdZn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> змінюються в межах  $a = 3,602(1)\text{--}3,585(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 46,73(3)\text{--}46,08(4) \text{ \AA}^3$ , а для твердого розчину GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> –  $a = 7,362(1)\text{--}7,380(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 399,0(2)\text{--}402,0(3) \text{ \AA}^3$ .

**Система Gd–Mn–Zn.** У потрійній системі Gd–Mn–Zn досліджено 39 сплавів, встановлено кількісний і фазовий та уточнено параметри елементарних комірок усіх виявлених фаз. Ізотермічний переріз діаграми стану системи побудований в повному концентраційному інтервалі при 770 K та представлений на рис. 4. У системі вперше виявлено існування двох тернарних сполук Gd<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub> та GdMnZn. Сполука Gd<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub> досліджена методом монокристалу та кристалізується в похідній від бінарного типу Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 9,0076(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2629(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 931,94(5) \text{ \AA}^3$ ). Сполука складу GdMnZn кристалізується в структурі типу CaIn<sub>2</sub> (ПГ  $P6_3/mmc$ , СП  $hP6$ ,  $a = 4,201 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,031 \text{ \AA}$ ). Також на основі результатів СЕМ та ЕДРС-аналізу цих зразків бачимо зародження метастабільної фази приблизного складу  $\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , кристалічна структура та параметри комірки якої ще не встановлені. Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Fe–Zn наведено в таблиці 1. Сполука GdMn<sub>2</sub> розчиняє невелику кількість Zn ( $\sim 2,5$  ат. %), утворюючи твердий розчин заміщення невеликої протяжності. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках не перевищує 5 ат. %.

Для дослідження електрохімічного гідрування зразків зі структурою типу CsCl (ПГ  $Pm\bar{3}m$ , СП  $cP2$ ) було синтезовано бінарні і тернарні фази (табл. 2). Легування манганом покращує гідрогенсорбційні властивості, однак, зразки на основі La втрачають первинну структуру.

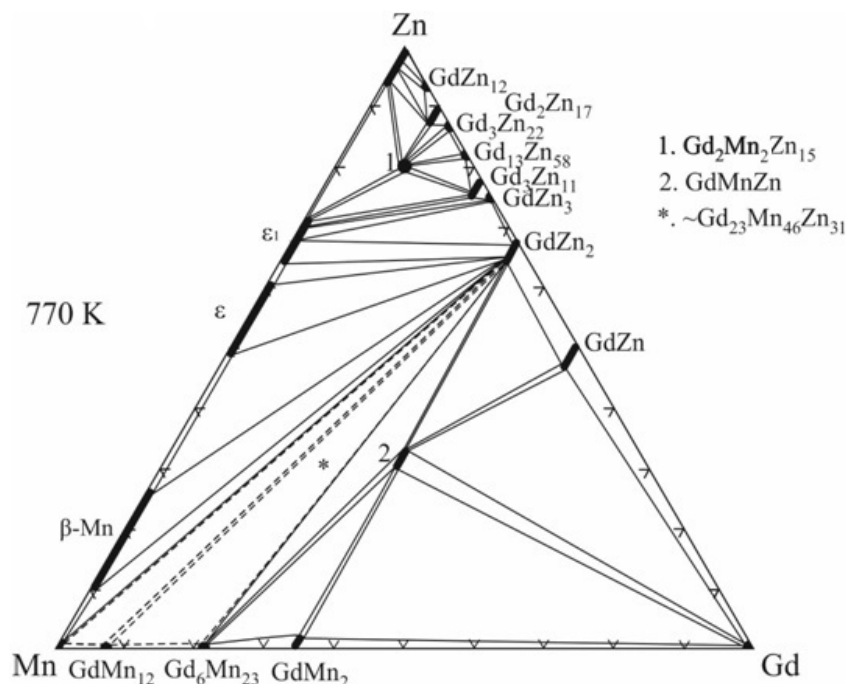


Рисунок 4 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Mn–Zn при 770 K

Таблиця 1 – Кристалографічні характеристики нових тернарних сполук у системах {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å	
				<i>a</i>	<i>c</i>
La <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Ce <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Co <sub>15</sub>	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,1251(4)	13,3333(7)
LaFe <sub>2,12</sub> Zn <sub>9,88</sub>	власний	$I4_1/amd$	<i>tI128</i>	8,9777(2)	21,4820(8)
La <sub>2</sub> Mn <sub>2,25</sub> Zn <sub>14,75</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,0732(6)	13,2610(11)
LaMn <sub>0,42-0,38</sub> Zn <sub>0,58-0,62</sub>	CsCl	$Pm\bar{3}m$	<i>cP2</i>	3,7741(3)- 3,7785(4)	–
La <sub>3</sub> Mn <sub><i>x</i></sub> Zn <sub>1-<i>x</i></sub> ( <i>x</i> = 0,25-0,30)	Mg <sub>3</sub> Cd	$P6_3/mmc$	<i>hP8</i>	7,125(3)	5,490(3)
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Zn <sub>14</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	<i>hR57</i>	9,0025(10)	13,160(3)
Gd <sub>13</sub> (Fe,Zn) <sub>58</sub>	Gd <sub>13</sub> Zn <sub>58</sub>	$P6_3/mmc$	<i>hP142</i>	14,306(5)	14,000(2)
Gd <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	$R\bar{3}m$	<i>hR63</i>	9,0076(2)	13,2629(6)
GdMnZn	CaIn <sub>2</sub>	$P6_3/mmc$	<i>hP6</i>	4,192(1)	7,083(2)
~Gd <sub>23</sub> Mn <sub>46</sub> Zn <sub>31</sub>	...	...	...	...	...

Фази зі структурою типу KHg<sub>2</sub> (ПГ *Imma*, СП *oI12*) демонструють кращі сорбційні показники, ніж фази зі стехіометрією 1:1, зокрема максимальна кількість поглинутого водню для зразків LaZn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>, *x* = 0,15, LaZn<sub>2-x</sub>Mn<sub>*x*</sub>, *x* = 0,06, GdZn<sub>2</sub> становила 0,012 Н/ф.о., а для GdZn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>, *x* = 0,06 збільшилася до 0,016 Н/ф.о. Для нелегованих бінарних фаз простежуємо втрату первинної структури внаслідок корозійних процесів в середовищі електроліту, тоді як леговані фази у ролі електродних матеріалів демонструють кращу корозійну стійкість.

Дослідження ефективності електрохімічного гідрування зразків зі структурним типом MgCu<sub>2</sub> проводили на прикладі бінарних фаз GdMn<sub>2</sub> та

GdFe<sub>2</sub> із додаванням легуючих компонентів Zn, Ni, Co, Mg, Mn (для фази на основі GdFe<sub>2</sub>) та Fe (для фази на основі GdMn<sub>2</sub>). Легуючі добавки додавали для покращення абсорбційної здатності сплавів, корозійної стійкості у лужному середовищі 6M KOH та для зменшення аморфізації зерен досліджуваних зразків внаслідок багатьох циклів електрохімічного гідрування-дегідрування. За однакових експериментальних умов кількість поглинутого водню зростала в ряду Zn<Mn<Mg<Co<Ni для серії електродів на основі GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> та в ряду Zn<Fe<Mg<Co<Ni для серії електродів на основі GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>. Наприклад, це значення 0,023 Н/ф.о. для анодного матеріалу на основі GdFe<sub>2</sub> та 0,020 Н/ф.о. для анодного матеріалу на основі GdMn<sub>2</sub>. Легування бінарних фаз Zn дало значення 0,027 Н/ф.о. для GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> та 0,025 Н/ф.о. для GdMn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>. Серед електродів на основі GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> найкращий результат по водневій ємності 0,047 Н/ф.о., 0,054 Н/ф.о. та 0,061 Н/ф.о. продемонстрували зразки, леговані Mg, Co та Ni, відповідно (табл. 2).

Таблиця 2 – Параметри елементарної комірки фаз зі структурою типу MgCu<sub>2</sub> до та після електрохімічного гідрування фаз

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )				ΔV/V, %
	До гідрування		Після гідрування		
	a, Å	V, Å <sup>3</sup>	a, Å	V, Å <sup>3</sup>	
GdFe <sub>2</sub>	7,376(2)	401,4(3)	7,399(1)	405,0(1)	0,89
GdFe <sub>1,94</sub> Zn <sub>0,06</sub>	7,3796(2)	401,98(4)	7,409(1)	406,8(2)	1,22
GdFe <sub>1,94</sub> Ni <sub>0,06</sub>	7,3689(3)	400,15(5)	7,3840(8)	402,6(1)	0,61
GdFe <sub>1,94</sub> Co <sub>0,06</sub>	7,3744(7)	401,0(3)	7,3824(8)	402,3(1)	0,32
GdFe <sub>1,94</sub> Mn <sub>0,06</sub>	7,3786(4)	401,72(7)	7,393(1)	404,0(2)	0,57
GdFe <sub>1,94</sub> Mg <sub>0,06</sub>	7,3882(9)	403,3(1)	7,424(1)	409,2(2)	1,46
GdMn <sub>2</sub>	7,7362(9)	463,0(2)	7,759(1)	467,1(2)	0,88
GdMn <sub>1,94</sub> Zn <sub>0,06</sub>	7,7504(6)	465,5(1)	7,7664(9)	468,4(2)	0,62
GdMn <sub>1,94</sub> Ni <sub>0,06</sub>	7,718(2)	459,7(4)	7,751(3)	465,6(6)	1,28
GdMn <sub>1,94</sub> Co <sub>0,06</sub>	7,7234(7)	460,7(1)	7,758(1)	466,9(2)	1,35
GdMn <sub>1,94</sub> Fe <sub>0,06</sub>	7,7269(8)	461,3(1)	7,739(2)	463,5(3)	0,48
GdMn <sub>1,94</sub> Mg <sub>0,06</sub>	7,7579(5)	466,92(9)	7,779(3)	470,7(5)	0,81

Для детального дослідження електрохімічної взаємодії твердих розчинів GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> та GdMn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> з літієм та натрієм провели електрохімічне літіювання та натріювання фаз у середовищі апротонного електроліту за низької густини струму (0,1 mA/cm<sup>2</sup>). Під час літіювання та натріювання фаз GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> та GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> не простежували включення літію чи натрію у порожнечі структури. Літій заміщує атоми M-компонента у структурі, а натрій – атоми Gd. Ця різниця у взаємодії зумовлена різними значеннями атомних радіусів елементів. Параметри елементарної комірки фаз до та після літіювання та натріювання наведені у таблиці 3. Утворені тверді розчини заміщення з літієм та натрієм характеризують більшими параметрами комірки, ніж вихідні тверді розчини GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> та GdMn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> до літіювання і натріювання.

Таблиця 3 – Параметри комірки фаз  $GdFe_{2-x}M_x$  і  $GdMn_{2-x}M_x$  до та після електрохімічного літіювання та натріювання

Літіювання		Натріювання	
Склад фази	Параметр комірки $a$ , Å	Склад фази	Параметр комірки $a$ , Å
$GdFe_{1,80}Zn_{0,20}$	7,3801(2)	$GdFe_{1,80}Zn_{0,20}$	7,3801(2)
$GdFe_{1,80}Zn_{0,15}Li_{0,05}$	7,3861(4)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Fe_{2-x}Zn_x$	7,3791(5)
$GdFe_{1,80}Zn_{0,10}Li_{0,10}$	7,3927(5)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Fe_{2-x}Zn_x$	7,3773(5)
$GdFe_{1,80}Zn_{0,05}Li_{0,15}$	7,3991(6)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Fe_{2-x}Zn_x$	7,3765(7)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,20}$	7,7563(3)	$GdMn_{1,80}Zn_{0,20}$	7,7563(3)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,15}Li_{0,05}$	7,7592(4)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Mn_{2-x}Zn_x$	7,7547(5)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,10}Li_{0,10}$	7,7631(6)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Mn_{2-x}Zn_x$	7,7533(6)
$GdMn_{1,80}Zn_{0,05}Li_{0,15}$	7,7693(7)	$Gd_{0,95}Na_{0,05}Mn_{2-x}Zn_x$	7,7521(8)

У результаті гідрування фаз зі структурою типу  $CaCu_5$  (ПГ  $R\bar{6}/mmm$ , СП  $hP6$ ) максимальна кількість поглинутого водню за умов експерименту для електродного матеріалу на основі  $LaZn_{5-x}Fe_x$ ,  $x = 0,3$  становить 0,030 Н/ф.о., а для  $LaZn_{5-x}Mn_x$  ( $x = 0,12$ ) – 0,044 Н/ф.о. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу під час гідрування первинна структура твердих розчинів зберігається, але простежуємо часткову аморфізацію електродного матеріалу. Як і в попередніх випадках легування манганом покращує воднегосорбційні властивості.

Дослідження зразків із структурним типом  $Th_2Ni_{17}$  (ПГ  $R\bar{6}_3/mmc$ , СП  $hP38$ ) у ролі електродного матеріалу показало максимальну кількість поглинутого водню для  $La_2Zn_{17-x}Mn_x$ ,  $x = 0,38$  становила 0,68 Н/ф.о., а для  $Gd_2Zn_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0,38$ ) – 1,92 Н/ф.о. (табл. 4).

Таблиця 4 – Параметри комірок твердих розчинів  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$  зі структурою типу  $Th_2Ni_{17}$  до та після електрохімічного гідрування

Склад сплаву/фази	Параметри елементарної комірки, Å (Å <sup>3</sup> )		$\Delta V/V$ , %
	До гідрування	Після гідрування	
$La_2Zn_{17-x}Mn_x$ , $x = 0,38$	$a = 9,118(2)$ , $c = 8,877(4)$ , $V = 639,3(3)$	$a = 9,146(1)$ , $c = 8,944(3)$ , $V = 648,0(3)$	1,36
$Gd_2Zn_{17-x}Mn_x$ , $x = 0,38$	$a = 8,988(1)$ $b = 8,811(2)$ $V = 616,5(2)$	$a = 8,9929(9)$ $b = 8,858(2)$ $V = 620,4(1)$	0,63

Для фази складу  $La_{8,3}Mn_2Zn_{89,7}$  зі структурою типу  $BaCd_{11}$  (ПГ  $I4_1/amd$ , СП  $tI48$ ) у ролі електродного матеріалу максимальна кількість поглинутого водню становила 0,06 Н/ф.о. Після електрохімічного гідрування параметри комірки зростають через включення водню в октаедричні порожнечі структури; підтвердженням цього є відносне збільшення об'ємів елементарних комірок ( $\Delta V/V=0,706$  %).

У четвертому розділі проведено аналіз характеру взаємодії компонентів у досліджених системах, порівняння цих систем між собою та з раніше

вивченими спорідненими системами, розглянуто закономірності утворення тернарних сполук, визначено вплив легуючого компонента на електрохімічні характеристики інтерметалідів, інтерпретовано результати розрахунку функції електронної густини для пояснення хімічного зв'язку та прогнозування їхніх фізико-хімічних властивостей.

**Особливості взаємодії компонентів у досліджуваних системах.** Опрацювання літературних джерел, та порівняння їх із результатами, одержаними в результаті експериментального дослідження потрійних систем  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$ , дозволили виявити ряд закономірностей та зробити певні висновки. Характер взаємодії компонентів у потрійних системах залежить від природи і фізико-хімічних властивостей чистих компонентів, а також характеру їх взаємодії у подвійних системах. Визначальними факторами, які впливають на взаємодію, є атомний радіус, електронегативність, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня та кристалічна будова. Вихідні компоненти систем є типовими металами. Невелика різниця між радіусами атомів Fe і Zn, Mn і Zn ( $r_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$ ,  $r_{Mn} = 1,30 \text{ \AA}$ ,  $r_{Zn} = 1,33 \text{ \AA}$ ) та подібність їхніх електронних оболонок (*d*-метали) призводить до утворення бінарних сполук з протяжними областями гомогенності в системах Fe–Zn, Mn–Zn. Проте деяка відмінність у кристалохімічних характеристиках (Fe і Mn має кубічну, а Zn – гексагональну структуру) спричиняє обмеження заміщення. Вплив вище вказаних факторів проявляється і в досліджуваних системах.

Трикомпонентні системи  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$  характеризуються утворенням бінарних фаз зі стехіометрією 1:1, 1:2, 1:5, 2:17. Фази зі стехіометрією 1:4, 1:5, 1:11 і 1:13 характерні для системи La–Zn, тоді як для системи Gd – Zn утворюються фази  $GdZn_3$ ,  $Gd_3Zn_{11}$ ,  $Gd_{13}Zn_{58}$ ,  $Gd_3Zn_{22}$  і  $GdZn_{12}$ . Атомні радіуси рідкісноземельного елемента ( $r_{La} = 1,87 \text{ \AA}$ ,  $r_{Gd} = 1,80 \text{ \AA}$ ) впливають на тип утворених сполук. Рентгенофазовий аналіз трикомпонентних сплавів показав утворення твердих розчинів заміщення Mn (Fe). Варто зауважити, що кристалічні структури відомих тернарних сполук у системах  $R-\{Fe, Co, Ni, Cu, Mn\}-Zn$ , як і чисті компоненти, є високо симетричними і кристалізуються переважно в кубічній, тригональній, тетрагональній або гексагональній сингоніях. Для тернарних сполук типовими структурними типами є  $Th_2Zn_{17}$ ,  $CeCr_2Al_{20}$ ,  $ZrNiAl$ ,  $Ce_2Ni_5Zn_2$ ,  $AuCu_3$ ,  $Ce_2Al_2Co_{15}$ ,  $CaCu_5$ ,  $AuBe_5$  та ін.

Загалом, у потрійних системах  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$  встановлено існування 9 тернарних сполук постійного та змінного складів. Їхні кристалічні структури належать до 6 структурних типів. У всіх досліджуваних системах сплавів виявлена або підтверджена сполука, що кристалізується в структурі типу  $Th_2Zn_{17}$  (ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ , лише у потрійній системі La–Fe–Zn зі структурою типу  $Ce_2Al_2Co_{15}$ ). У літературі є відомості про існування тернарної сполуки  $La_2Fe_3Zn_{14}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ , ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ,  $a = 9,127 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,341 \text{ \AA}$ ). Ми підтвердили її існування, однак уточнення кристалічної структури цієї сполуки вказало на склад  $La_2Fe_2Zn_{15}$ , і відповідно структурний тип  $Ce_2Al_2Co_{15}$ , у якому кристалізуються і виявлені раніше ізоструктурні сполуки систем  $R-M-Zn$ . Параметри комірки для досліджених потрійних сполук Mn-вмісної фази (СТ  $Th_2Zn_{17}$ , ПГ  $R\bar{3}m$ , СП  $hR57$ ) є:  $a = 9,0076(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2629(6) \text{ \AA}$ ,

$V = 931,94(5) \text{ \AA}^3$  (на основі Gd) та  $a = 9,0732(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,2610(11) \text{ \AA}$ ,  $V = 945,43(12) \text{ \AA}^3$  (на основі La). Заміна більших атомів Mn ( $r_{\text{Mn}} = 1,30 \text{ \AA}$ ) меншими атомами Fe ( $r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$ ) призводить до зменшення параметрів комірки для Fe-вмісної фази ( $a = 9,0025(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,160(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 923,6(3) \text{ \AA}^3$ ). У структурі сполук атоми Gd повністю займають положення  $6c$ , атоми Zn повністю займають два положення  $18f$  і  $18h$ , положення  $6c$  і  $9d$  займають Zn і Mn або Fe статистично, що дозволяє вважати ці сполуки неупорядкованими похідними  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

Системи  $R-M-Zn$ , де  $M = \text{Ni}$  характеризуються протяжними твердими розчинами заміщення на основі бінарних сполук систем  $R-Zn$  та  $R-Ni$ . Деякі із сполук, наприклад  $\text{LaNi}_5$  розчиняють третій компонент до 50 ат. %. Схожа ситуація простежується в системах з Co, де бінарні сполуки такі як  $\text{CeZn}$ ,  $\text{CeZn}_5$  максимально розчиняють до 18-23 ат. % третього компонента. У потрійних системах  $\text{Ce-Fe-Zn}$  та  $\text{Tb-Fe-Zn}$  утворюються тверді розчини заміщення з невеликою розчинністю третього компонента (до 5-7 ат. %). Подібні закономірності щодо протяжності твердих розчинів були виявлені і в досліджуваних системах  $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Fe}, \text{Mn}\}-\text{Zn}$ .

Зі зміною перехідного металу з Fe на Co та Ni у системах  $\text{La}-\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}-\text{Zn}$  ускладнюється характер фазових рівноваг і зростає протяжність твердих розчинів на основі бінарних фаз. Це, очевидно, пов'язане зі зміною електронної концентрації  $d$ -елемента четвертого періоду. Зазначимо, що найбільша кількість тернарних сполук утворюється з Co (сім), менше – з Ni (чотири) та найменше – з Fe (одна). Щодо структур тернарних сполук, то вони, як і чисті компоненти та бінарні сполуки, є високосиметричними і кристалізуються переважно в кубічній або гексагональній сингоніях. Такі ж закономірності спостерігали раніше під час порівняння систем  $\text{Ce}-\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}-\text{Zn}$  та  $\text{Tb}-\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}-\text{Zn}$ .

**Електронна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ .** Тернарна сполука  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  характеризується типовим мотивом кристалічної структури для фаз із рідкісноземельним елементом та великим вмістом перехідного елемента. Кристалічна структура сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  є спорідненою зі структурами бінарних фаз систем  $R-M$  (де  $M$  – перехідний метал), зокрема  $\text{LaZn}_5$  (СТ  $\text{CaCu}_5$ ) та  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ). Для останньої сполуки відомим є явище поліморфізму і крім ромбодричної модифікації є інформація про гексагональну (СТ  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ). На рис. 5 зображена схема перетворення від материнської 1:5 до впорядкованої 2:2:15 фази. Останню сполуку можна одержати з першої одночасною дією двох механізмів – кратного та впорядкованого заміщення. Кратне заміщення третини атомів La у трьох базових комірках  $\text{LaZn}_5$  приводить до утворення бінарної сполуки  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ . Упорядковане заміщення атомів Zn на атоми Fe зумовлює утворення відповідної надструктури до цього типу  $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$ .



Рисунок 5 – Взаємозв'язок між структурами сполук  $\text{LaZn}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$  та  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$



Аналіз функції електронної локалізації та її ізоповерхонь у сполуці  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  показує, що майже в усьому об'ємі елементарної комірки значення її концентрації не перевищує 0,3, що характеризує делокалізовані електрони з атомів лантану та забезпечує металічну провідність. Це підтверджується значною густиною станів на рівні Фермі. Цікавим є факт наявності надлишкової електронної локалізації між атомами Fe, що вказує на можливу додаткову взаємодію між ними (рис. 6). Ми можемо припускати про невелику частку ковалентної складової між цими парами атомів Fe–Fe, де функція електронної локалізації набуває значень  $> 0,5$ .

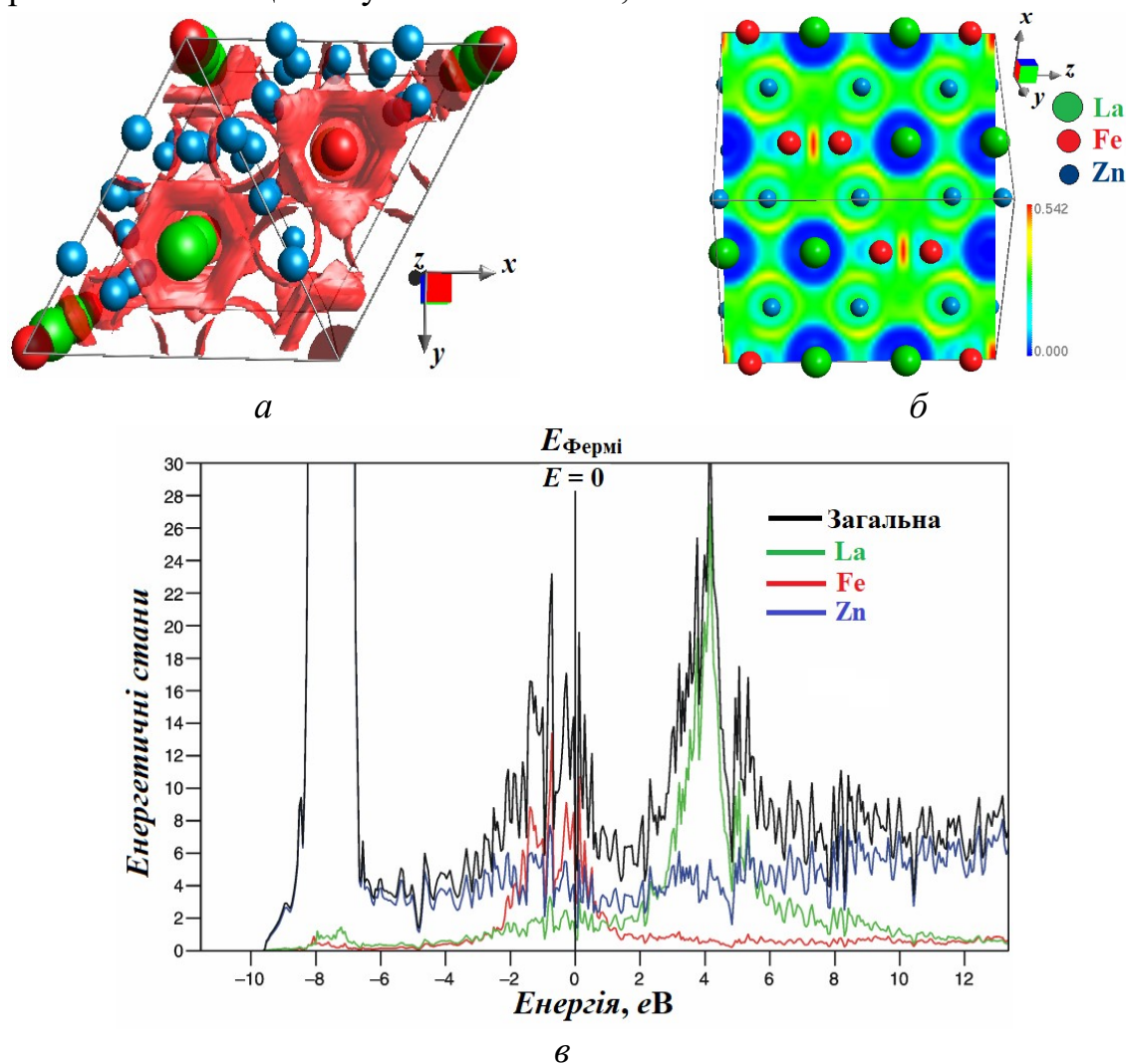
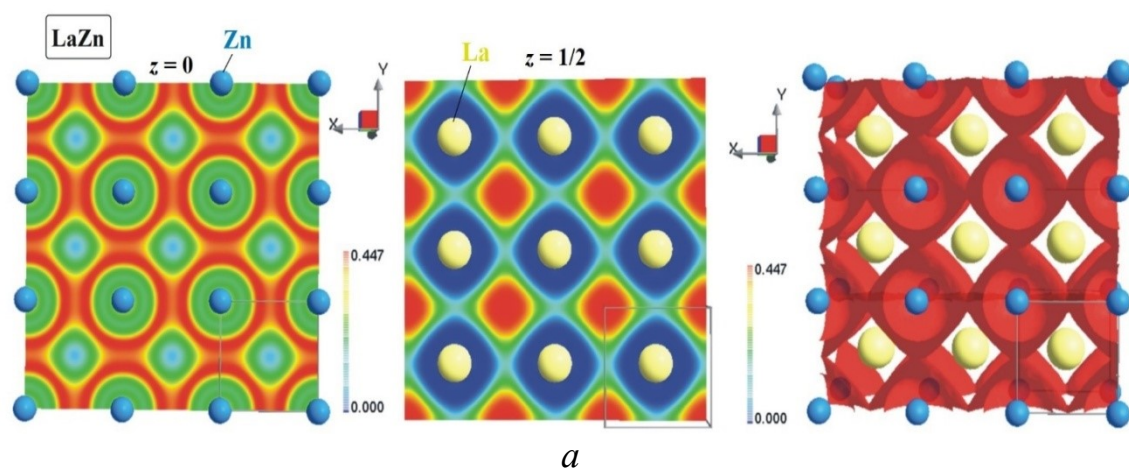


Рисунок 6 – Ізоповерхня функції електронної локалізації у напрямку  $[110]$  (*a*); проєкція функції електронної локалізації (*б*); діаграма густини енергетичних станів для сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$

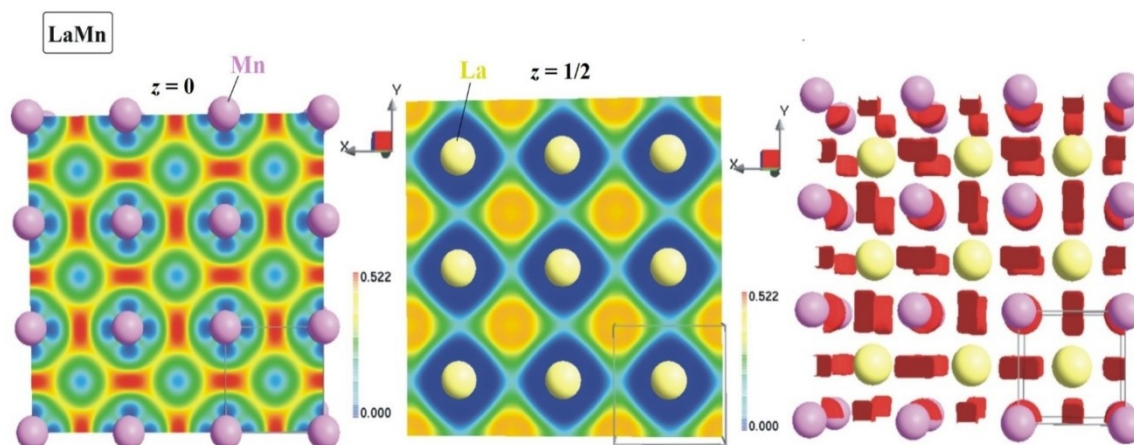
**Електронна структура фаз “LaZn” та “LaMn”.** Розрахунок функції електронної локалізації для сполуки LaZn та моделі бінарного інтерметаліду “LaMn” аналогічно провели на основі експериментальних даних. Як видно із рис. 7, *a* навколо атомів лантану утворюється частково позитивний заряд, тоді як негативний заряд сконцентровується навколо атомів Zn чи (Zn, Mn) у випадку тернарної сполуки. Таке явище є наслідком зміщення електронної густини від атома рідкісноземельного до  $3d$ -елемента. У бінарній сполуці LaMn такий перерозподіл заряду утворює аніонний 3D-каркас з атомів цинку  $[\text{Zn}]_{\infty}^{\delta-}$ . Подібний каркас зі статистичною сумішшю  $[\text{Mn}, \text{Zn}]_{\infty}^{\delta-}$  буде утворюватися у

тернарній сполуці. Шари з атомів лантану будуть виконувати роль катіона (на висоті  $z = 1/2$ ). Утворення 3D-каркасу є вигідним енергетично (значна частка ковалентного зв'язку між атомами цинку:  $-i\text{CONP}(\text{Zn-Zn}) > 1 \text{ eV}$ ) та геометрично. Значна енергія зв'язку між атомами, що утворюють пустоти для інтеркаляції менших атомів, наприклад водню, велика енергія взаємодії між аніонним каркасом та включеними атомами у цих пустотах негативно впливають дифузійні процеси під час інтеркаляції/деінтеркаляції.

Іншу ситуацію простежуємо для моделі сполуки "LaMn" (7, б). Ізоповерхні функції електронної локалізації не є цілісними в об'ємі сполуки, а дискретно розірвані, сконцентровані приблизно на половині зв'язку Mn-Mn. Відсутність хімічного зв'язку між атомами лантану та мангану пояснює факт, чому ця сполука не існує. У цих випадках електронний розподіл перехідних елементів грає вирішальну роль, оскільки розміри атомів Zn та Mn є близькими ( $r_{\text{Zn}} = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mn}} = 1,30 \text{ \AA}$ ). Утворення частки ковалентного зв'язку в межах структури сполук є локальним, тоді як усереднений тип зв'язку в об'ємі є, зрозуміло, металічним. Ковалентне зв'язування можна дослідити експериментально, шляхом вимірювання фізичних властивостей монокристалічного зразка вздовж різних кристалохімічних напрямів.



a



б

Рисунок 7 – Проекція функції електронної локалізації ( $z = 0$  та  $z = 1/2$ ) та ізоповерхні функції електронної локалізації для сполуки LaZn (a) та моделі "LaMn" (б)

**Новий структурний тип  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ .** Більшість бінарних та тернарних сполук із вмістом Zn більше як 70 ат. % кристалізується у структурних типах які є похідними від структурного типу  $\text{CaCu}_5$ . Це є закономірним, оскільки мотив із “материнської” структури є енергетично вигідним та він проявляється у структурах таких типів як  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (гексагональний),  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (ромбодрічний), їхніх впорядкованих надструктур, а також фаз зі стехіометрією 1:3, 2:7, 3:11, 3:22, 1:12 та 1:11. Ми вважаємо, що тернарна сполука складу  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  (ПГ  $I4_1/amd$ , СП  $tI28$ ,  $a = 8,9777(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,4820(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1731,43(8) \text{ \AA}^3$ ) є новим структурним типом, який можна вважати похідним включення-заміщення від сполуки  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$  (тетрагональної симетрії) або структурою заміщення від типу  $\text{ThMn}_{12}$ . На рис. 8 зображено кристалічні структури типів  $\text{CaCu}_5$  та двох моделей ( $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$  та  $\text{ThMn}_{12}$ ), які можна взяти за основу при інтерпретації нового структурного типу. Ми вважаємо, що структурні особливості “материнського” типу  $\text{CaCu}_5$  щодо гідрогенсорбційної здатності повинні зберігатися і для похідних сполук, в тому числі і для нової сполуки.

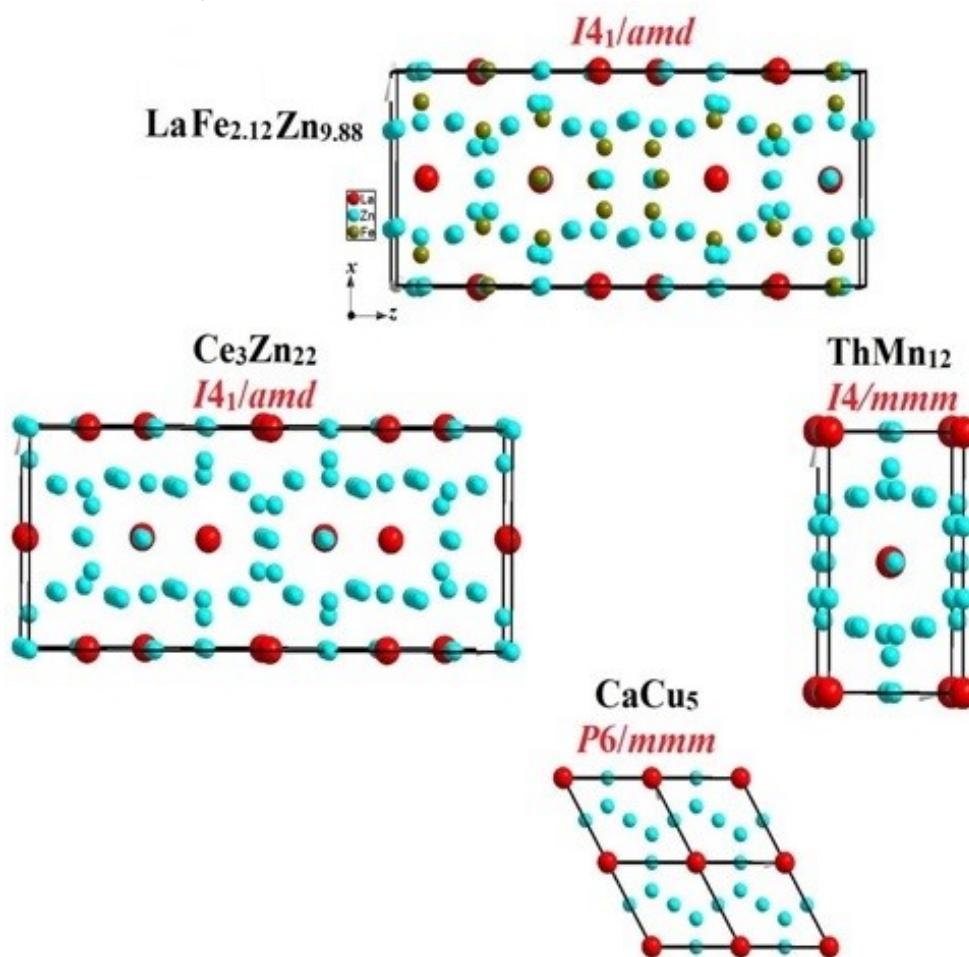


Рисунок 8 – Взаємозв’язок структурних типів  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$ ,  $\text{ThMn}_{12}$  та  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ .

Впорядкована сполука зі стехіометрією 13:58 характеризується типовим координаційним оточенням для систем  $R-T1-T2$ , де  $R$  – рідкісноземельний елемент,  $T1$  та  $T2$  - перехідні елементи. Для атомів  $R$  характерними координаційними многогранниками є поліедри Франка-Каспера з КЧ > 16, тоді

як для атомів цинку (КЧ = 8-13) – тригональні призми з додатковими атомами та ікосаедри чи похідні від них.

Оскільки атоми феруму (Fe<sup>2+</sup>) мають найменший розмір, то для них координаційне оточення представлено кубом з КЧ = 8. Подібними координаційними багатогранниками характеризуються сполуки і тверді розчини зі стехіометрією 1:5, 1:12, 2:17 та 3:22, що є спорідненими до типу CaCu<sub>5</sub>. Ймовірно, що сполука Gd<sub>13</sub>Zn<sub>58-x</sub>Fe<sub>x</sub>,  $x = 0,05$  теж має здатність до оборотного накопичення водню.

### Особливості електрохімічних властивостей фаз зі структурою MgCu<sub>2</sub>

У структурах сполук зі структурою MgCu<sub>2</sub> атоми водню займають октаедричні і тетраедричні пустоти. У структурі досліджених фаз Лавеса типу MgCu<sub>2</sub> найбільш придатними для включення водню є тетраедричні пустоти 8а. Важливими факторами, які визначають заповнення або вакантність пустот, є їхній розмір та хімічне оточення. Здебільшого заповнюються пустоти, утворені атомами з вищою спорідненістю до водню та радіусом не менше 0,4 Å, а оптимальною віддаллю Н–Н є віддаль  $\geq 2$  Å.

Проведення електрохімічного гідрування фаз GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> та GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Mn, Co, Ni, Zn та Mg) показує, що параметри ємності зростають у ряду Zn < Mn < Mg < Co < Ni для електродів на основі GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> та в ряду Zn < Fe < Mg < Co < Ni для електродів на основі GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>. Найкращу корозійну стійкість мають електроди з Co та Ni, які є стабільні в розчині електроліту.

Вибрані криві розряду для двох досліджуваних серій сплавів на 10-му циклі, коли завершилися процеси активації на поверхні зерен та в об'ємі електродів, представлені на рис. 10. Потенціал плато найвищий для електродів, легованих Mn, Co та Ni, серії GdFe<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> і знаходяться в діапазоні 1,07-1,38 В. У випадку електродів GdMn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub> найвищий потенціал плато для зразків легованих Mg, Co, Ni (0,98-1,35 В).

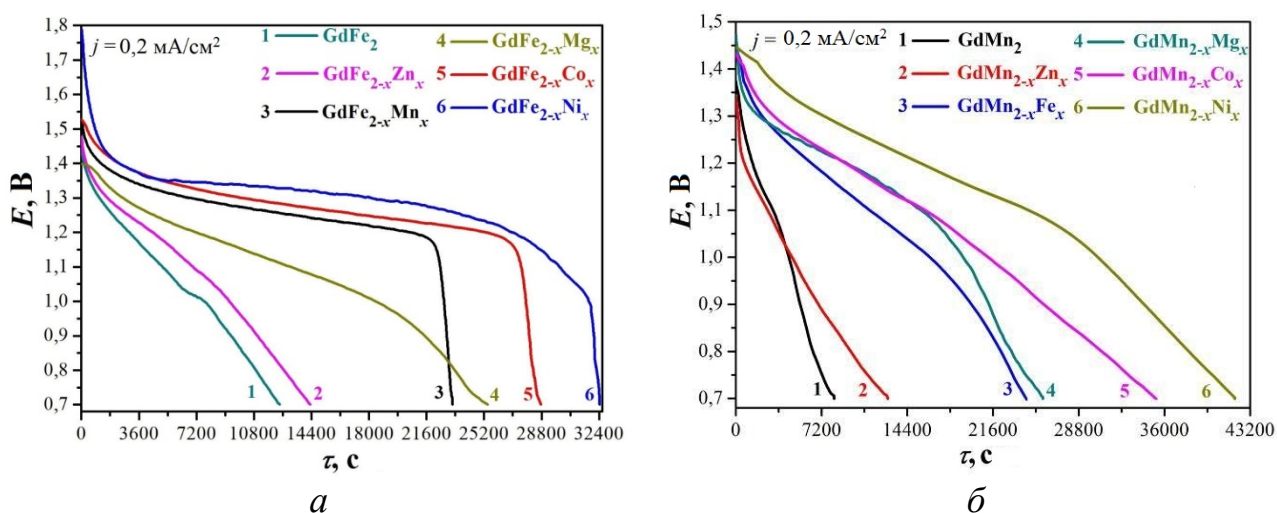


Рисунок 10 – Вибрані розрядні криві (10-й цикл) для ХДЕЕ з електродами на основі GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> (а) та GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> (б)

## ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенівського фазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вперше визначено фазові рівноваги в потрійних системах  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$  та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 670 К (система  $La-Fe-Zn$ ) та 770 К (системи  $La-Mn-Zn$ ,  $Gd-Fe-Zn$ ,  $Gd-Mn-Zn$ ). Рентгенівським структурним аналізом встановлено кристалічну структуру 10 тернарних сполук:  $LaMn_{0,42-0,38}Zn_{0,58-0,62}$  (СТ CsCl),  $La_3Mn_xZn_{1-x}$ ,  $x = 0,25-0,30$  (СТ  $Mg_3Cd$ ),  $Gd_{13}Fe_3Zn_{58}$  (СТ  $Gd_{13}Zn_{58}$ ),  $GdMnZn$  (СТ  $CaIn_2$ ),  $\sim Gd_{23}Mn_{46}Zn_{31}$  (невідома структура),  $LaZn_{12-x}Fe_x$ ,  $x = 2,12$  (СТ власний),  $La_2Mn_{2,25}Zn_{14,75}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ ),  $Gd_2Fe_2Zn_{15}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ ),  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$  (СТ  $Th_2Zn_{17}$ ) та  $La_2Fe_2Zn_{15}$  (СТ  $Ce_2Co_2Al_{15}$ ).
2. Встановлено, що у системах  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$  утворюються обмежені тверді розчини заміщення на основі бінарних інтерметалідів, максимальна протяжність яких досягає 5 ат. % третього компонента. Незначна протяжність твердих розчинів зумовлена відмінностями фізико-хімічних характеристик елементів Zn, Fe та Mn та відмінностями у їх кристалічних структурах.
3. На основі квантово-хімічних розрахунків електронної структури для сполуки  $La_2Fe_2Zn_{15}$  виявлено значну взаємодію між атомами Fe-Fe, яка забезпечує металічний тип провідності. Для бінарної сполуки  $LaZn$  окрім металічного зв'язку характерним є посилення ковалентної взаємодії між атомами цинку ( $-iCOHP(Zn-Zn) > 1 eV$ ) та утворення шарів з атомів  $\{nLa^{\delta+}\}$  з частково позитивним зарядом.
4. Кристалохімічний аналіз нових тернарних фаз  $LaZn_{12-x}Fe_x$  ( $x = 2,12$ ),  $La_2Mn_{2,25}Zn_{14,75}$ ,  $LaZn_{5-x}Mn_x$  ( $x = 0,36$ ),  $Gd_2Fe_2Zn_{15}$ ,  $Gd_2Mn_2Zn_{15}$  та  $La_2Fe_2Zn_{15}$  показав, що досліджені сполуки є спорідненими до структурного типу  $CaCu_5$  та утворюють подібні структурні мотиви, які структурно можуть забезпечувати покращені гідрогенсорбційні властивості.
5. На основі монокристалічних досліджень встановлено, що новий структурний тип  $LaZn_{12-x}Fe_x$ ,  $x = 2,12$  (ПГ  $I4_1/amd$ ,  $a = 8,9777(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,4820(8) \text{ \AA}$ ) можна вважати похідним за механізмом включення-заміщення від структурного типу  $Ce_3Zn_{22}$  (ПГ  $I4_1/amd$ ) або структурою заміщення від типу  $ThMn_{12}$  (ПГ  $I4/mmm$ ).
6. Дослідження ефективності електрохімічного гідрування сплавів систем  $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$  показало, що найкращі гідрогенсорбційні характеристики демонструють фази зі структурами типів  $CaCu_5$ ,  $Th_2Ni_{17}$  та  $MgCu_2$ . Гідрогенсорбційні властивості залежать від кристалічної структури фази та її хімічної стійкості в середовищі електроліту. Номінальна напруга розряду для прототипів хімічних джерел електричної енергії з електродами на основі досліджених сплавів є в межах 1,0-1,3 В, що є типовим значенням для нікель-металогідридних акумуляторів.
7. Методами циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено, що легування нікелем покращує гідрогенсорбційні властивості та корозійну стійкість електроду на основі  $GdFe_2$ . Ємнісні характеристики електродів  $GdFe_{2-x}M_x$  зростають за рахунок

легування компонентом  $M$  в ряду  $Zn < Mn < Mg < Co < Ni$  та в ряду  $Zn < Fe < Mg < Co < Ni$  для електродів на основі фаз  $GdMn_{2-x}M_x$ . Атоми гідрогену у структурі фаз Лавеса займають тетраедричні пустоти.

8. Визначено механізми електрохімічного літіювання та натріювання багатокомпонентних фаз Лавеса  $GdM_2$ : атоми літію заміщають атоми  $M$ -компонента в структурі, а під час натріювання атоми натрію заміщають атоми гадолінію, що добре узгоджується зі значенням радіусів атомів  $Li$ ,  $Fe$ ,  $Mn$  та  $Gd$ ,  $Na$ .

*Список публікацій:*

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

1. **Дичко Н.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $La-Fe-Zn$  при 670 К / **Н. Дичко**, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56, Ч. 1. – С. 46–52.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків виконано спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., дифрактограми отримано спільно з доц. Зелінською О.Я., рентгенофазовий аналіз проведено самостійно; обговорення результатів відбувалося за участю всіх авторів; написання та оформлення рукопису статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я. та проф. Павлюком В.В.

2. **Чорна Н.** Кристалічна структура сполуки  $LaZn_{5-x}Mn_x$  та електрохімічні властивості / **Н. Чорна**, В. Андраш, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2018. – Вип. 59. Ч. 1. – С. 107–114.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків здійснено спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., дифрактограми отримано спільно з студ. Андраш В. та доц. Зелінською О.Я.; рентгенофазовий аналіз зразків проведено самостійно; електрохімічні дослідження здійснено спільно з наук. співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів проведено за участю всіх авторів; підготовка рукопису статті до друку здійснено спільно з доц. Зелінською О.Я. та проф. Павлюком В.В.

3. **Chorna N.** Phase equilibria in the ternary system  $Gd-Fe-Zn$  and electrochemical hydrogenation of the phases / **N. Chorna**, N. Sagan, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2018. – Vol. 11. – P. 27–33.

*Особистий внесок здобувачки:* зразки синтезовано спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., отримання дифрактограм проведено спільно з студ. Саган Н. та доц. Зелінською О.Я., рентгенофазовий аналіз зразків здійснено самостійно, електрохімічні дослідження – спільно з наук. співроб. Корданом В.М.; обговорення результатів відбувалося за участю всіх авторів; написання та оформлення рукопису статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я., проф. Павлюком В.В.

4. **Chorna N.** Electrochemical hydrogenation of the  $R_2Zn_{17-x}Mn_x$  phases ( $R = Y, La, Gd, Tb$ ) / **N. Chorna**, V. Kordan, V. Nytko, O. Zelinska, I. Tarasiuk, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Chem. Met. Alloys. – 2020. – Vol. 13. – P. 78–84.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків проведено спільно з наук. співроб. Зелінським А.В., отримання дифрактограм здійснено

спільно з асп. Ниткою В. та наук. співпроб. Тарасюком І.І., рентгенофазовий аналіз проведено самостійно; електрохімічні дослідження, СЕМ та ЕДРС зразків здійснено спільно із наук. співпроб. Корданом В.М.; обговорення результатів проведено за участю всіх авторів; написання та оформлення статті проведено спільно з доц. Зелінською О.Я., наук. співпроб. Корданом В.М. та проф. Павлюком В.В.

5. **Chorna N.O.** Electrochemical hydrogenation, lithiation and sodiation of the  $GdFe_{2-x}M_x$  and  $GdMn_{2-x}M_x$  intermetallics / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, A.M. Mykhailevych, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, K. Kluziak, R.Ya. Serkiz, V.V. Pavlyuk // *Iss.Chem.Chem. Technol.* – 2021. – No. 2. – P. 139–149.

*Особистий внесок здобувачки:* синтез зразків проведено з наук. співпроб. Зелінським А.В. та студ. Михайлович А.М., отримання дифрактограм здійснено спільно з наук. співпроб. Корданом В.М., рентгенофазовий аналіз здійснено самостійно; проведення електрохімічних досліджень та отримання СЕМ-зображень та ЕДРС зразків проведено спільно з наук. співпроб. Корданом В.М. та наук. співпроб. Серкізом Р.Я.; дослідження з використанням методу імпедансної спектроскопії проведено у співпраці з д-р Ключак К.; обговорення результатів та підготовка рукопису статті здійснено за участю всіх авторів.

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

1. **Дичко Н.О.** Дослідження сплавів системи La–Fe–Zn при вмісті цинку 0–70 ат. % Zn / **Н.О. Дичко**, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Матер. II Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (19–20 жовтня 2012, м. Луцьк, Україна). – С. 59. (стендова доповідь).
2. **Дичко Н.О.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К / **Н.О. Дичко**, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Зб. наук. праць XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013» (26–29 травня 2013, м. Львів, Україна). – С. Н24. (стендова доповідь).
3. Sagan N.V. Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn / N.V. Sagan, **N.O. Dychko**, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Матер. III Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (24–25 жовтня 2014, м. Луцьк, Україна). – С. 100. (стендова доповідь).
4. **Дичко Н.** Кристалічна і електронна структура сполуки  $La_2Fe_2Zn_{15}$  / **Н. Дичко**, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Зб. наук. праць XV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2015» (24–27 травня 2015, м. Львів, Україна). – С. 268. (стендова доповідь).
5. **Dychko N.** Solid solutions on the basis of the binary phases in the {La, Gd}–Fe–Zn systems / **N. Dychko**, N. Sagan, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Proc. Intern. Scient. Congr. “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology” (September 29–October 2, 2015, Lviv, Ukraine). – P. 91. (стендова доповідь).
6. **Dychko N.O.** Phase equilibria in the {La,Gd}–Mn–Zn ternary systems at 0–70 at.% Zn / **N.O. Dychko**, V.V. Andrash, O.Yu. Porodko, O.Ya. Zelinska,

- V.V. Pavlyuk // Coll. Abs. XIII Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25-29, 2016, Lviv, Ukraine). – P. 66. (стендова доповідь).
7. **Дичко Н.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Mn–Zn при 500 °C / **Н. Дичко**, В. Андраш, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Зб. наук. праць XVI Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2017» (28-29 травня 2017, м. Львів, Україна). – С. Н48. (стендова доповідь).
  8. Andrash V. Structural and electrochemical characteristics of the La–Mn–Zn Alloys / V. Andrash, **N. Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Book Abs. XXI Intern. Sem. Phys. Chem. Solids Adv. Mater. (June 10-13, 2018, Czestochowa, Poland). – P. 85. (стендова доповідь).
  9. Andrash V. Isothermal section of the La–Mn–Zn phase diagram at 500°C / V. Andrash, **N. Chorna**, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk, R. Serkiz // Тези доп. XX Укр. конф. з неорг. хімії за уч. закорд. учених до 100-річчя засн. Нац. акад. наук Укр. (17-20 вересня 2018, м. Дніпро, Україна). – С. 92. (стендова доповідь).
  10. **Чорна Н.О.** Структурні та електрохімічні характеристики фаз  $\text{LaZn}_{1-x}\text{Fe}_x$  та  $\text{GdZn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0,4$  / **Н.О. Чорна**, І.Ю. Думас, Л.В. Мирош, О.Я. Зелінська, В.М. Кордан, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // V Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вчен. та студент. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2018, м. Луцьк, Україна). – С. 68–70. (стендова доповідь).
  11. **Чорна Н.О.** Синтез та електрохімічне гідрування фаз системи Gd–Fe–Zn із стехіометрією 1:2 / **Н.О. Чорна**, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // II Міжн. (XII Укр.) наук. конф. студ., асп. і молод. учен. «Хімічні проблеми сьогодення» (19-21 березня 2019, м. Вінниця, Україна). – С. 67. (стендова доповідь).
  12. **Чорна Н.** Електрохімічні властивості деяких інтерметалідів зі структурою CsCl,  $\text{KHg}_2$  та  $\text{MgCu}_2$  / **Н. Чорна**, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, Г. Ковальські, Р. Серкіз, В. Павлюк // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2019» (2-5 червня 2019, м. Львів, Україна). – С. У9. (усна доповідь).
  13. **Chorna N.** Crystal structure of new zinc-rich ternary compounds  $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) / **N. Chorna**, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, V. Kordan, and A. Mar // Coll. Abs. XIV Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 22-26, 2019, Lviv, Ukraine). – P. 119. (стендова доповідь).
  14. **Chorna N.O.** The influence of doping components on the electrochemical hydrogenation of the  $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$  phases / **N.O. Chorna**, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinsky, V.V. Pavlyuk // Book Abs. III Intern. (XIII Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (March 25-27, 2020, Vinnytsia, Ukraine). – P. 62. (стендова доповідь).
  15. **Чорна Н.О.** Електрохімічне гідрування інтерметаліду  $\text{GdMn}_2$  та його легованих похідних / **Н.О. Чорна**, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк // Тези допов. XXI Міжнар. конф. студ., асп. та молод. вчен. «Сучасні проблеми хімії» (20-22 травня 2020, м. Київ, Україна). – С. 131. (стендова доповідь).



16. **Chorna N.** Crystal structure of the new ternary compound  $\text{La}_3\text{Fe}_{6.36}\text{Zn}_{29.64}$  / **N. Chorna**, O. Zelinska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Zelinskiy, V. Kordan, A. Mar // Book Abs. XXII Intern. Sem. Phys. Chem. Solids(eISPCS'20)(June 17-19, Ukraine, Lviv). – P. 34. (стендова доповідь).
17. **Чорна Н.** Електрохімічне гідрування фаз  $R_2\text{Zn}_{17-x}\text{Mn}_x$ , ( $R = \text{La}, \text{Gd}$ ) / **Н. Чорна**, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк // Матер. VI Всеукр. наук.-практ. конф. молод. вч. та студ. «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (16-17 жовтня 2020, м. Луцьк, Україна). – С. 44–45. (стендова доповідь).
18. **Chorna N.O.** Solubility of manganese in the binary La–Zn and Gd–Zn intermetallics / **N.O. Chorna**. V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, V.V. Pavlyuk // Book Abs. IV Intern. (XIV Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2021) (March 23-25, Vinnytsia, Ukraine). – P. 72. (стендова доповідь).
19. **Чорна Н.О.** Кристалічна структура сполуки  $\text{LaMn}_{0.42-0.38}\text{Zn}_{0.58-0.62}$  / **Н.О. Чорна**, Г.С. Дмитрів, В.М. Кордан, О.Я. Зелінська, А.В. Зелінський, В.В. Павлюк, А. Мар // Зб. наук. праць XVIII Наук. конф «Львівські хімічні читання – 2021» (31 травня - 2 червня 2021, м. Львів, Україна). – С. Н34. (стендова доповідь).
20. **Chorna N.** New ternary compound  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Zn}_{1+x}$ ,  $-0.075 \leq x \leq 0.075$  / **N. Chorna**, O. Porodko, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Book Abs. VI Intern. (XVI Ukr.) Scient. Conf. Stud. and Young Scient. “Current Chemical Problems” (CCP-2023) (March 21-23, 2023, Vinnytsia, Ukraine). – P. 42. (стендова доповідь).
21. **Чорна Н.** Структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем  $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Mn}, \text{Fe}\}-\text{Zn}$  / **Н. Чорна**, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, А. Михайлович, Р. Серкіз, К. Клузяк, В. Павлюк // Зб. наук. праць XIX Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2023» (29-31 травня 2023 року, м. Львів, Україна). – С. 52. (усна доповідь).
22. **Chorna N.** New ternary compounds of the La–Mn–Zn system / **N. Chorna**, V. Andrash, O. Zelinska, V. Kordan, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk // Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd (September 25-27, 2023, Lviv, Ukraine). – P. 95. (стендова доповідь).

## АНОТАЦІЯ

**Чорна Н.О. Взаємодія компонентів у системах  $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Mn}, \text{Fe}\}-\text{Zn}$  (фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук).**  
Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія». – Львівський національний університет імені Івана Франка. Львів, 2024. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, вперше досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах  $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Fe}, \text{Mn}\}-\text{Zn}$ , встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 670 К (La–Fe–Zn) та при 770 К (Gd–Fe–Zn, La–Mn–Zn і Gd–Mn–Zn) у повному концентраційному інтервалі. Виявлено існування 10

нових тернарних сполук. Методом монокристалу визначено структуру 4 нових тернарних фаз, методом порошку – 5 нових тернарних фаз та виявлено зародження метастабільної фази сполуки  $\sim \text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , структура якої поки що не встановлена. Проведено дослідження електрохімічних властивостей сполук, що кристалізуються у структурах типів CsCl,  $\text{KHg}_2$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  і  $\text{BaCd}_{11}$ . Вивчено вплив легуючого компонента на гідрогенсорбційні властивості фаз зі структурою  $\text{MgCu}_2$ , а також досліджено корозійну стійкість електродів методами вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії. Досліджено електронну структуру сполуки  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  та функцію локалізації електронної густини. Встановлено, що сполука  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  кристалізується в новому типі структури, похідному від бінарного типу  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$ .

*Ключові слова:* інтерметалічна сполука; кристалічна структура; твердий розчин; електрохімічне гідрування, літування, натріювання; хімічні джерела електричної енергії; рентгенівська дифракція; енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

## SUMMARY

**Chorna N.O. Interaction of components in {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn systems (phase equilibria, crystal structure and some properties of compounds). – Manuscript.**

Thesis for a degree of Candidate of Sciences in Chemistry in specialty 02.00.01 “Inorganic Chemistry”. – Ivan Franko National University of Lviv. Lviv, 2017. – Ivan Franko National University of Lviv.

Using the methods of X-ray phase and X-ray structural analysis, the interaction of components in the ternary systems {La, Gd}–{Fe, Mn}–Zn was investigated for the first time, phase equilibria were established, and isothermal sections of state diagrams of these systems were constructed at 670 K (La–Fe–Zn) and at 770 K (Gd–Fe–Zn, La–Mn–Zn, and Gd–Mn–Zn) in the full concentration range. The existence of 10 new ternary compounds was revealed. The structure of 4 new ternary phases was determined by the single crystal method, 5 new ternary phases were determined by the powder method, and the nucleation of the metastable phase of the compound  $\sim \text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$ , the structure of which has not yet been established, was detected. The electrochemical properties of compounds crystallized in CsCl,  $\text{KHg}_2$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , and  $\text{BaCd}_{11}$  structures were studied. The influence of the doping component on the hydrogen sorption properties of the phases with the  $\text{MgCu}_2$  structure was studied, and the corrosion resistance of the electrodes was investigated by the methods of voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The electronic structure of the  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$  compound and the electron density localization function were studied. It was established that the compound  $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$  crystallizes in a new type of structure derived from the binary type  $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$ .

*Key words:* intermetallic compound; crystal structure; solid solution; electrochemical hydrogenation, lithiation, sodiation; chemical power sources; X-ray diffraction; energy dispersive X-ray spectroscopy.