

УДК 546:544:54.19

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СУБНІТРИДІВ $(\text{Ti,Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x$

*I. Ю. ЗАВАЛІЙ¹, Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ¹, В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ¹,
В. В. ШТЕНДЕР¹, В. К. ПЕЧАРСЬКИЙ², П. Я. ЛЮТИЙ¹*

¹ *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;*

² *Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, USA*

Синтезовано ряд нових субнітридів $(\text{Ti,Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5-1,0}$ зі структурою типу $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (просторова група $Fd-3m$, $Z = 16$, символ Пірсона $cF112$). Досліджено їх воденьсорбційні властивості як з газової фази, так і електрохімічно. Виявлено, що сплави здатні поглинати до 2,5 wt.% водню. Максимальну розрядну ємність спостерігали для $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$. Синтезовано три нових гідриди ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{6,9}$, $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{NH}_{7,4}$, $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{11}$) та досліджено їхню структуру. Останні зберігають структуру вихідної матриці зі збільшеним об'ємом ґратки до 18%.

Ключові слова: воденьсорбційні матеріали, сплави титану, сплави цирконію, нітриди, гідриди, газове гідрування, електрохімічні властивості, електродні матеріали.

Інтерметалічні сполуки на основі Ti, Zr та Hf є ефективними поглиначами водню і тому дослідження їх гідридів становить як фундаментальний, так і практичний інтерес. Бінарні фази A_2B , які утворюються в системах титану і гафнію з d -металами VII–VIII груп, належать до структурного типу (СТ) Ti_2Ni . Для модифікованих киснем, азотом чи вуглецем сплавів систем титану, цирконію, гафнію з d -металами знайдено велику кількість таких стабілізованих фаз, які в літературі позначають як η -фази (СТ $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, похідна включення від типу Ti_2Ni) [1–3]. Кристалографічні характеристики сполуки Ti_2Ni описані раніше [4–6]: просторова група (ПГ) $Fd-3m$, параметр ґратки $a = 11,319 \text{ \AA}$, елементарна комірка складається з 96 атомів, які займають три правильні системи точок (ПСТ) (табл. 1). Укладку просторових каркасів двох типів октаєдрів утворюють атоми Ti1, а двох типів тетраєдрів – атоми Ni та Ti2.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики сполуки Ti_2Ni [4]

Атом	ПСТ	x	y	z
Ti1	48 <i>f</i>	0,311	0	0
Ti2	16 <i>c</i>	1/8	1/8	1/8
Ni	32 <i>e</i>	0,912	0,912	0,912

У металічну матрицю сполуки Ti_2Ni можуть включатися легкі неметалічні атоми (наприклад O, N чи C) і їх кількість може сягати 1 атома на формульну одиницю Ti_4Ni_2 . Наприклад, сплави Ti_2Ni можуть розчиняти до 14 at.% атомів кисню, які у структурі Ti_2Ni заповнюють великі октаєдричні пустоти у позиціях 16*d*. Структурним аналізом встановлено, що для сполуки $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ атоми кисню є центрами неправильних октаєдрів, координованих 6-ма атомами титану.

Контактна особа: I. Ю. ЗАВАЛІЙ, e-mail: zavalii@ipm.lviv.ua

Раніше дослідили багато О-стабілізованих сплавів на основі Ti, Zr та Hf, показали утворення різного складу η -фаз, вивчили їхні воденьсорбційні властивості, встановили кристалічну структуру вибраних гідридів та дейтеридів [7–10]. Для вибраних вихідних η -фаз та їх гідридів вивчали фізико-хімічні властивості. Зокрема, дослідили стійкість до диспропорціонування у водні цих фаз і показали, що зі збільшенням кисню їхня стабільність зростає [11]. Для ряду вибраних кисеньмодифікованих сплавів на основі титану, цирконію та нікелю досліджували їхні електрохімічні характеристики для можливого використання як негативних електродів у нікель–металогідридних (Ni–MH) хімічних джерелах струму [12–14].

Вивчали воденьсорбційні властивості стабілізованих азотом та вуглецем сполук $Ti_2Ni_2N(C)_x$ [15, 16]. Отримані залежності в координатах тиск–склад–температура (PCT) (рис. 1) показали, що заміна кисню на азот або вуглець призводить до зростання воденьсорбційної ємності сполук. Отже нові матеріали можуть продемонструвати поєднання підвищеної ємності з поліпшеною стійкістю до диспропорціонування, яке становить інтерес як з фундаментальної, так і прикладної точок зору. Це дало підстави припустити, що такі азотомодифіковані сплави можуть мати і кращі зарядно-розрядні характеристики. В цьому дослідженні вперше синтезували стабілізовані азотом сполуки $(Ti,Zr)_4NiN_x$ та дослідили їх воденьсорбційні властивості як з газової фази, так і електрохімічно.

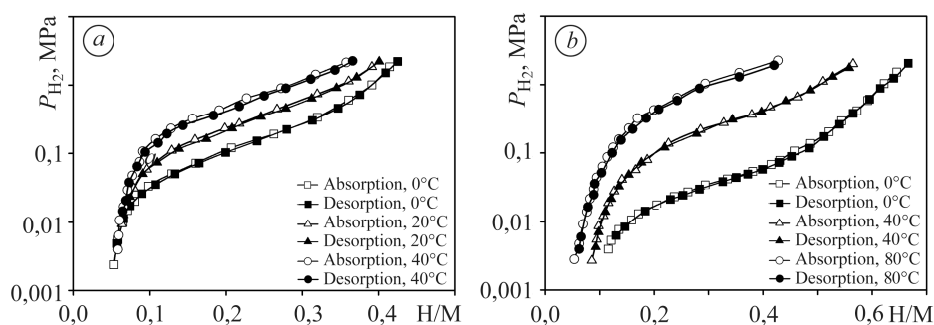


Рис. 1. PCT залежності в системах $Ti_4Ni_2O-H_2$ (a) та $Ti_4Ni_2N-H_2$ (b) [15].

Fig. 1. PCT dependences for the $Ti_4Ni_2O-H_2$ (a) and $Ti_4Ni_2N-H_2$ (b) systems [15].

Методика експерименту. Сплави $(Ti,Zr)_4Ni_2N_x$ синтезували із порошків відповідних лігатур та нітридів титану або цирконію (чистота не менше 99,9%) методом дугового плавлення в атмосфері очищеного аргону. Зразки відпалювали за температури 800 або 900°C у кварцових вакуумованих ампулах упродовж 2 тижнів, а потім загартовували в холодній воді. Газове гідрування здійснювали за кімнатної температури в автоклаві під тиском водню 0,5...2,0 МПа після попередньої активації зразків нагрівом у вакуумі при 500°C упродовж 15 min. Кількість поглинутого водню вимірювали об'ємним методом. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи виконували за результатами, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_{α} -випромінювання). Теоретичні дифрактограми розраховували за допомогою програми PowderCell [17], а експериментальні – уточнювали методом Рітвельда за допомогою програм FullProf [18] та CSD [19].

Вихідними матеріалами для металогідридних електродів служили порошки сплавів та нікелю у співвідношенні 1:3. Суміш пресували між двома нікелевими губками за навантаження 1 GPa у вигляді таблеток \varnothing 10 mm і завтовшки 1 mm. До виготовлених електродів попередньо прикріплювали нікелеву стрічку або дріт – провідники струму. Отримані електроди перед початком роботи активували, занурюючи на 30 min у гарячий розчин KOH.

Приготовані електроди тестували в скляних чарунках з допоміжним платиновим і порівняльним хлоридсрібним (потенціал відносно водневого електрода $\varphi^\circ = 0,222$ V) електродами. Об'єм чарунок заповнювали свіжовиготовленим електролітом – 6 М розчином КОН. Хлоридсрібний електрод (занурений у насичений розчин KCl) з'єднували з чарункою агар-агаровим містком. Електрохімічні дослідження електродів виконували у гальваностатичному режимі на комп'ютеризованому приладі PGStat-8. Експериментальне значення розрядної ємності для всіх електродів розраховували за формулою: $C = I \times t$, де C – розрядна ємність електрода (mA·h/g); I – густина струму (mA/g); t – час розряду (h).

Результати дослідження та їх обговорення. Синтез нових фаз $(\text{Ti,Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x$ зі структурою типу Ti_2Ni . Пошук нових інтерметалічних фаз зі структурою типу Ti_2Ni здійснювали, враховуючи попередньо отримані результати для відповідних кисеньмодифікованих сплавів. Виготовили ряд сплавів $(\text{Ti,Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x$ із різним співвідношенням компонентів Ti/Zr та з $x = 0,5$ і 1 (табл. 2). Результати уточнення кристалічної структури вибраних нітридів наведені в табл. 3, а дифрактограми $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$, $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{N}$ та $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ – на рис. 2а-с.

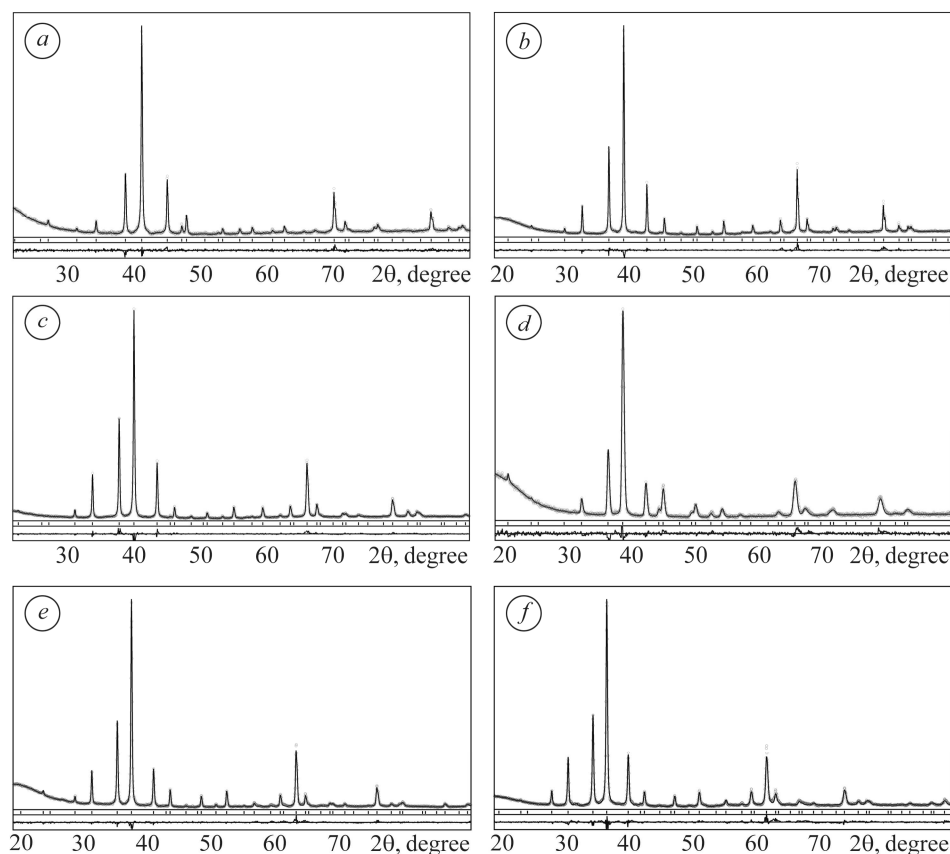


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми синтезованих субнітридів (а-с) та гідридів (д-ф): $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (а), $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{N}$ (б), $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (с), $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{6,9}$ (д), $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{NH}_{7,4}$ (е) та $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{11}$ (ф).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the subnitrides (a-c) and hydrides (d-f): $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (a), $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{N}$ (b), $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (c), $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{6,9}$ (d), $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{NH}_{7,4}$ (e) and $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{11}$.

На рис. 3 подана розрахована за результатами рентгенівського аналізу кристалічна структура субнітриду $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$, яку можна розглядати як впорядкова-

ний варіант від типу Ti_2Ni . Показано, що атоми титану та цирконію займають позиції $16c$ та $48f$, атоми Ni локалізовані в позиціях $32e$, а атоми нітрогену займають пустоти, яким відповідає позиція $16d$. Аналіз координаційного оточення атомів у структурі $TiZr_3Ni_2N_{0,5}$ показує, що ікосаедри $[Zr_6Ni_6]$ є характерними для оточення атомів титану, чотирнадцятивершинники Франка–Каспера $[Zr_8Ti_2Ni_4]$ є координаційними багатогранниками для атомів цирконію, атоми Ni знаходяться всередині ікосаедрів $[Zr_6Ti_3Ni_3]$, а октаедри $[Zr_8]$ є сусідами атомів нітрогену.

Таблиця 2. Умови синтезу та фазовий аналіз вибраних сплавів $(Ti,Zr)_4Ni_2N_x$

Склад шихти	Фазовий склад	Температура синтезу, °C
$Ti_4Ni_2N_{0,5}$	$Ti_4Ni_2N_{0,5}$	800
$Zr_4Ni_2N_{0,5}$	$Zr_3NiN_{0,5}+Zr_2Ni$	800
$Ti_3ZrNi_2N_{0,5}$	$Ti_3ZrNi_2N_{0,5}+TiZrNi+Ti_2Zr_2Ni_2N_{0,5}$	800
$Ti_2Zr_2Ni_2N_{0,5}$	$Ti_2Zr_2Ni_2N_{0,5}+TiZrNi$	800
$TiZr_3Ni_2N_{0,5}$	$TiZr_3Ni_2N_{0,5}$	800
Ti_4Ni_2N	Ti_4Ni_2N	900
Zr_4Ni_2N	$Zr_3NiN+ZrNi+Zr_4Ni_2N$	900
$Ti_2Zr_2Ni_2N$	$Ti_2Zr_2Ni_2N$	900
$Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N$	$Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N$	900
$Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N_{0,5}$	$Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N_{0,5}$	900
Ti_3ZrNi_2N	$Ti_3ZrNi_2N+TiZrNi$	900
$TiZr_3Ni_2N$	$TiZr_3Ni_2N+Zr_4Ni_2N$	900

Таблиця 3. Результати уточнення кристалічної структури $Ti_4Ni_2N_{0,5}$, $Ti_2Zr_2Ni_2N$ та $TiZr_3Ni_2N_{0,5}$

Склад	$Ti_4Ni_2N_{0,5}$	$Ti_2Zr_2Ni_2N$	$TiZr_3Ni_2N_{0,5}$
CT	Fe_3W_3C	Fe_3W_3C	Fe_3W_3C
ПГ	$Fd-3m$	$Fd-3m$	$Fd-3m$
Z	16	16	16
a (Å)	11,3341(4)	11,8789(3)	12,0422(3)
V (Å ³)	1456,0(2)	1676,2(1)	1746,2(2)
ρ (g/cm ³)	5,762	6,489	6,782
Mr (g/mol)	315,86	409,58	445,91
R_1	0,0485	0,0554	0,0442
wR_p	0,1521	0,1189	0,1177
M1 (0 0 0)	1Ti	1Ti	1Ti
B_{iso} (Å ²)	0,97(5)	0,97(2)	0,78(3)
M2 ($x \frac{1}{8} \frac{1}{8}$)	1Ti	0,33(2)Ti + 0,67(2)Zr	1Zr
x_{M2}	0,4382(4)	0,4372(3)	0,4362(2)
B_{iso} (Å ²)	0,89(4)	0,60(2)	0,46(3)
M3 ($x x x$)	1Ni	1Ni	1Ni
x_{M3}	0,2119(3)	0,2073(3)	0,2100(2)
B_{iso} (Å ²)	0,79(5)	0,90(2)	0,93(3)
N ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	0,50(6)N	1N	0,50(5)N
B_{iso} (Å ²)	1,00(5)	1,00(2)	0,98(3)

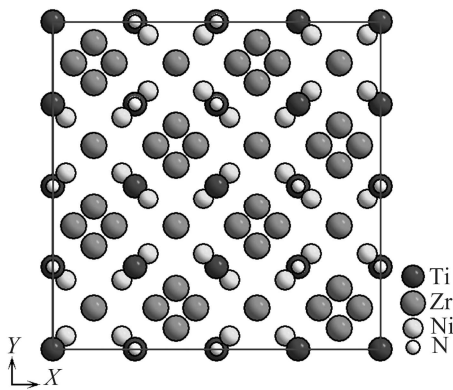


Рис. 3. Проекція кристалічної структури $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}$ на площину XY .

Fig. 3. Projection of the $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}$ structure on XY plane.

Синтез, структура та властивості гідридів $(\text{Ti,Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x\text{H}_y$. Ряд гідридів складу $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}\text{H}_{6,9}$, $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{NH}_{7,4}$ та $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}\text{H}_{11}$ синтезували безпосередньою взаємодією однофазних зразків з газоподібним воднем. Гідрували за кімнатної температури в автоклаві за тиску 0,5...2,0 МПа після попередньої активації зразка нагріванням у вакуумі при 500°C упродовж 15 min. Кількість поглинутого водню вимірювали об'ємним методом. За результатами рентгенівського аналізу встановили, що синтезовані гідриди зберігають кубічну структуру вихідних субнітридів (рис. 2d-f, табл. 4).

Таблиця 4. Кристалографічні параметри синтезованих гідридів

Склад гідриду	Умови синтезу P_{H_2} (МПа)	a (Å)	V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)	C_{H} (ваг. %)
$\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}\text{H}_{6,9}$	0.7	11,9502(6)	1706,6(2)	17,2	2.2
$\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{NH}_{7,4}$	0.5	12,4252(4)	1918,3(1)	14,4	1,8
$\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}\text{H}_{11}$	2.0	12,7132(6)	2054,8(2)	17,6	2,5

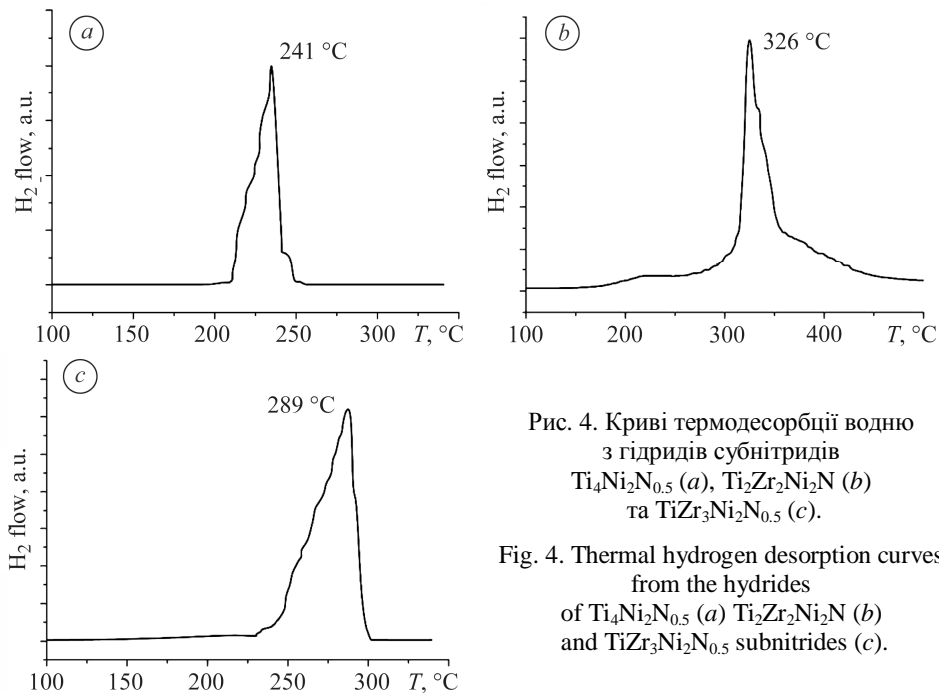


Рис. 4. Криві термодесорбції водню з гідридів субнітридів $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}$ (a), $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{N}$ (b) та $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}$ (c).

Fig. 4. Thermal hydrogen desorption curves from the hydrides of $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}$ (a) $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{N}$ (b) and $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0.5}$ subnitrides (c).

Криві термодесорбції водню у вакуум з гідридів азотстабілізованих сполук $Ti_4Ni_2N_{0,5}$, $Ti_2Zr_2Ni_2N$ і $TiZr_3Ni_2N_{0,5}$ наведено на рис. 4. Виділення водню з гідриду $Ti_4Ni_2N_{0,5}$ починається при $215^\circ C$, а його максимум припадає на температуру $241^\circ C$. Виділення водню з гідридів $Ti_2Zr_2Ni_2N$ і $TiZr_3Ni_2N_{0,5}$ починається при $180\dots 230^\circ C$, а максимальне виділення фіксували при 326 та $289^\circ C$. Це свідчить, що зі збільшенням вмісту цирконію гідриди стають стабільнішими.

Електрохімічні зарядно-розрядні властивості сплавів $(Ti,Zr)_4(Ni,Co)_2N_x$. Електрохімічні дослідження циклічної стабільності виконали для шести зразків (табл. 5) за струмів заряду та розряду $I = 75$ mA/g або 100 mA/g. Найліпші розрядні характеристики спостерігали для сплаву $Ti_4Ni_2N_{0,5}$. Його максимальна розрядна ємність становила 307 mA·h/g, що є більше порівняно з Ti_2Ni та $Ti_4Ni_2O_x$ [12]. Циклічна стабільність для усіх досліджених зразків невисока (рис. 5).

Таблиця 5. Властивості електродів на основі сплавів $(Ti,Zr)_4(Co,Ni)_2N_x$

Електрод	$I_{charge/discharge}$, mA/g	C_{max} , mA·h/g	S_{50} , %
$Ti_4Ni_2N_{0,5}$	75/75	307	17
$Ti_3ZrNi_2N_{0,5}$	75/75	89	52
$Ti_4Co_2N_{0,5}$	75/75	37	38
$Ti_4Ni_2N_{0,5}$	100/100	277	21
$Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N_{0,5}$	100/100	203	29
$Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N$	100/100	182	20

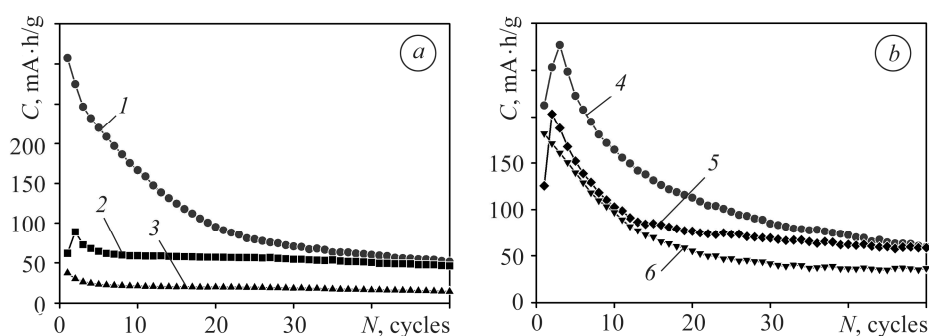


Рис. 5. Циклічна стабільність електродів на основі $(Ti,Zr)_4(Co,Ni)_2N_x$ за струмів заряду та розряду $I = 75$ mA/g (a) та 100 mA/g (b): 1, 4 – $Ti_4Ni_2N_{0,5}$; 2 – $Ti_3ZrNi_2N_{0,5}$; 3 – $Ti_4Co_2N_{0,5}$; 5 – $Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N_{0,5}$; 6 – $Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N$.

Fig. 5. Cyclic stability for the $(Ti,Zr)_4(Co,Ni)_2N_x$ electrodes at $I = 75$ mA/g (a) and 100 mA/g (b): 1, 4 – $Ti_4Ni_2N_{0,5}$; 2 – $Ti_3ZrNi_2N_{0,5}$; 3 – $Ti_4Co_2N_{0,5}$; 5 – $Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N_{0,5}$; 6 – $Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2N$.

Можна констатувати, що часткова заміна титану на цирконій призводить до зменшення початкової розрядної ємності та може суттєво поліпшити циклічну тривкість сплаву. В цілому ж для азотовмісних сполук не спостерігаємо значного поліпшення ємності за заміни $Ti \rightarrow Zr$, яке характерне для подібних кисеньмодифікованих сплавів [12–14]. Вміст нітрогену у $Ti_{3,8}Zr_{0,2}Ni_2$ також суттєво не впливає на розрядні характеристики електродів. Низьку ємність (37 mA·h/g) спостерігали для сплаву $Ti_4Co_2N_{0,5}$, який досліджували для порівняння. На рис. 6 наведені приклади розрядних кривих у координатах потенціал–ємність для електродів

$\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ та $\text{Ti}_{3,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ за струмів розряду $I = 100 \text{ mA/g}$. Електрохімічне окиснення водню починається в околі потенціалу $-1,05 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), далі спостерігаємо лінійне зниження потенціалу до $-0,90 \text{ V}$, а різкий його спад до $-0,6 \text{ V}$ відповідає завершенню виходу і розряду атомів водню.

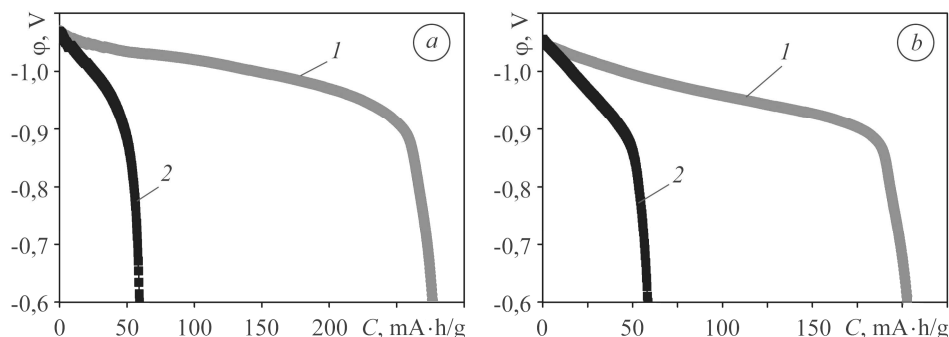


Рис. 6. Розрядні криві електродів $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (а) та $\text{Ti}_{3,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (б) у циклі з максимальною ємністю (1) та останньому циклі (2) відповідно.

Fig. 6. Discharge curves for the cycle with maximum capacity (1) and last one (2) of the $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (a) and $\text{Ti}_{3,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ (b) electrodes.

ВИСНОВКИ

Синтезовано ряд вихідних субнітридів (η -фаз) та їх гідридів із загальною формулою $(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x\text{H}_y$. Показано, що під час гідрування не змінюється структура вихідної металічної матриці (СТ $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$). Утворення проміжних сполук $\text{Ti}_3\text{ZrNi}_2\text{N}_{0,5}$, $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{N}$ та $\text{Ti}_3\text{ZrNi}_2\text{N}_{0,5}$ свідчить про формування твердого розчину між фазами Ti_2NiN_x та Zr_2NiN_x . Такий розчин характерний і для кисеньмодифікованих сплавів [12], проте утворення в низці випадків багатофазних сплавів $(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x$ за концентрації азоту $x = 0,5$ свідчить про його слабший стабілізаційний вплив (порівняно з киснем) для цього типу сполук. Досліджені сплави $(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x$ поглинали до 2,5 wt.% водню. Електрохімічні властивості показали високі початкові значення розрядної ємності (до $307 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) для електрода на основі $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$ та невисоку циклічну тривкість ($S_{50} < 52\%$). За умови поліпшення цього параметра електродний матеріал на основі $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_x$ може становити практичний інтерес через його низьку вартість.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано ряд нових субнітридів $(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5-1,0}$ со структурой типа $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (пространственная группа $Fd-3m$, $Z = 16$, символ Пирсона $cF112$). Исследованы водородсорбционные свойства сплавов как из газовой фазы, так и электрохимически. Выявлено, что сплавы способны поглощать до 2,5 wt.% водорода. Максимальную разрядную емкость наблюдали для $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$. Синтезированы три новых гидрида ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{6,9}$, $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{NH}_{7,4}$, $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{11}$) и исследована их структура. Последние сохраняют структуру исходной матрицы с увеличенным объемом решетки до 18%.

SUMMARY. A number of new subnitrides $(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5-1,0}$ with the $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ structure type (space group $Fd-3m$, $Z = 16$, the Pearson symbol $cF112$) have been synthesized. Gas phase and electrochemical hydrogenation/dehydrogenation of the prepared alloys have been studied. The subnitrides can absorb up to 2.5 wt.% of hydrogen. The maximum discharge capacity is observed for $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}$. Three new hydrides ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{6,9}$, $\text{Ti}_2\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{NH}_{7,4}$, $\text{TiZr}_3\text{Ni}_2\text{N}_{0,5}\text{H}_{11}$) have been obtained and their crystal structures studied. All of them retain the structure of the original matrix with an increased lattice volume up to 18%.

1. Nevitt M. V. Stabilization of certain Ti_2Ni phases by oxygen // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1960. – **218**. – P. 327–331.

2. *Wasserstoff* in intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan–Nickel Wasserstoff / H. Buchner, M. A. Gutjahr, K. D. Beccu, H. Säufferer // *Z. Metallkunde*. – 1972. – **Bd.63**, H. 8. – P. 497–500.
3. Mackay R., Miller G. J., and Franzen H. F. New oxides of the filled–Ti₂Ni type structure // *J. Alloys and Comp.* – 1994. – **204**. – P. 109–118.
4. *Binary Alloy Phase Diagrams* / Eds.: T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzac // American Society for Metals. – OH: Materials Park, 1990. – **3**. – 2876 p.
5. Шанк Ф. А. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallургия, 1973. – 760 с.
6. Mueller M. H. and Knoff H. W. The crystal structure of Ti₂Cu, Ti₂Ni, Ti₄Ni₂O, and Ti₄Cu₂O // *Trans. Metallurg. Soc. AIME*. – 1963. – **227**, № 3. – P. 675–678.
7. Zavaliy I. Yu., Riabov A. B., and Yartys V. A. Hydrogen absorption and phase structural characteristics of oxygen-containing Zr–V alloys substituted by Hf, Ti, Nb, Fe // *J. Alloys Comp.* – 1995. – **219**. – P. 34–37.
8. Zavaliy I. Hydrogen storage capacity of Zr-based η–phases in the dependence on oxygen content // *J. Alloys Comp.* – 1999. – **291**. – P. 102–109.
9. The crystal structure of the oxygen-stabilized η-phase Zr₃V₃O_xD_{9,6} / I. Yu. Zavaliy, W. B. Yelon, P. Yu. Zavalij, I. V. Saldan, and V. K. Pecharsky // *J. Alloys Comp.* – 2000. – **309**. – P. 75–82.
10. (Hf,Zr)₂Fe and Zr₄Fe₂O_x compounds and their hydrides: phase equilibria, crystal structure and magnetic properties / I. Zavaliy, A. Riabov, V. Yartys, G. Wiesinger, H. Michor, and G. Hilsher // *J. Alloys Comp.* – 1998. – **265**. – P. 6–14.
11. Further studies of HDDR process in Zr-based oxygen-stabilized compounds / I. Yu. Zavaliy, O. Gutfleisch, V. A. Yartys, and I. R. Harris // *Proc. VII Int. Conf. "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides"*. – Alushta, 2001. – P. 336–339.
12. Phase-structural characteristics of (Ti_{1-x}Zr_x)₄Ni₂O_{0.3} alloys and their hydrogen gas and electrochemical absorption-desorption properties / I. Yu. Zavaliy, G. Woicik, G. Mlynarek, I. V. Saldan, V. A. Yartys, and M. Koczyk // *J. Alloys Comp.* – 2001. – **314**. – P. 124–131.
13. Завалій І. Ю., Салдан І. В. Дослідження воднесорбційних сплавів Ti(Zr)–Ni як електродних матеріалів для Ni–МГ акумуляторів // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2002. – **38**, № 4. – С. 53–60.
(Zavaliy I. Yu., Saldan I. V. Investigation of Ti(Zr–Ni) hydrogen-sorbing alloys as electrode materials for nickel–metal-hydride storage batteries // *Materials Science*. – 2002. – **38**, № 4. – P. 526–533.)
14. Салдан І. В., Ковальчук І. В., Завалій І. Ю. Вплив кисневого модифікування та легування на зарядно-розрядні характеристики МГ-електродів на основі сплавів Ti₂Ni // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2003. – **39**, № 4. – С. 70–76.
(Saldan I. V., Koval'chuk I. V., Zavaliy I. Yu. Influence of oxygen modification and alloying on the charge-discharge characteristics of metal-hydride electrodes based on Ti₂Ni // *Materials Science*. – 2003. – **39**, № 4. – P. 545–553.)
15. Hydrogenation characteristics of ternary alloys containing Ti₄Ni₂X (X = O, N, C) / H. Takeshita, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, and M. Haruta // *J. Alloys Comp.* – 2000. – **311**. – P. 188–193.
16. Hydrogenation characteristics of Ti₂Ni and Ti₄Ni₂X (X = O, N, C) / H. Takeshita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, N. Takeichi, and N. Kuriyama // *J. Alloys Comp.* – 2002. – **330–332**. – P. 517–521.
17. Kraus W. and Nolze G. PowderCell for Windows. Version 2.3. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
18. Rodriguez-Carvajal J. Program: FullProf. Lab. Leon Brillouin. – CEA–CNRS, 1998.
19. CSD-universal program packet for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavalii, V. K. Recharsky, and V. S. Fundamenskii // *Coll. Abs. 12 European Crystallogr.* – Moscow, 1989. – **3**. – P. 155.

Одержано 13.04.2017