

УДК 548.31/73; 546.83/302; 54.19

**НОВІ СУБНІТРИДИ  $Zr_3MN_x$  ( $M - Co, Ni$ ): ТЕОРЕТИЧНІ РОЗРАХУНКИ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ***І. Ю. ЗАВАЛІЙ, П. Я. ЛЮТИЙ, І. В. ОЩАПОВСЬКИЙ,  
І. В. КОВАЛЬЧУК, В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ**Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Методом DFT розраховано вільну енергію та густину станів сполук  $Zr_3NiO$  та  $Zr_3NiN$ . Підтверджено їх утворення та вперше синтезовано низку сполук складу  $Zr_3MN_x$  ( $M - Co, Ni$ ), які належать до похідної включення від структурного типу  $Re_3B$  (просторова група *Stct*). Досліджено гідрування отриманих субнітридів з газової фази. Встановлено, що вибрані зразки утворюють однофазні гідриди ( $Zr_3NiN_{0,5}H_{5,64}$ ;  $Zr_3CoNH_{5,62}$ ), які зберігають кристалічну структуру вихідної матриці зі збільшенням об'єму елементарної комірки приблизно на 16%. Методом TDS вивчено десорбцію водню у вакуум для деяких гідридів  $Zr_3CoN(O)_x$ . Порівняно десорбційні властивості залежно від типу стабілізуючого елемента та вмісту водню в гідриді.

**Ключові слова:** сплави цирконію, гідриди, воденьсорбційні властивості, субнітриди, субоксиди, розрахунковий метод DFT, вільна енергія, густина станів.

**Вступ.** Вплив незначної кількості легких елементів – кисню, азоту, вуглецю, бору, сірки на стабілізацію інтерметалічних сполук добре відомий для систем за участю металів IV групи ( $A - Ti, Zr, Hf$ ) та інших  $d$ -металів ( $B - V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  тощо). Наведемо найпоширеніші приклади складів сполук та типів структур, в яких вони кристалізуються:  $A_4B_2X$ ,  $A_3B_3X$  – зі структурою  $Ti_2Ni$  [1, 2];  $A_3BX$  – зі структурою  $Re_3B$  [3];  $A_9B_4X$  – зі структурою  $Hf_9Mo_4V$  [4]. Взаємодію з воднем та утворення металогідридів такими сполуками на основі металів IV групи інтенсивно досліджували. Зокрема, вплив кисню на властивості сорбції-десорбції водню для  $\eta$ -фаз  $A_4B_2O_x$  та  $A_3B_3O_x$  описано в працях [5–8], для фаз  $A_3BO_x$  (структурний тип  $Re_3B$ ) – в [9, 10], утворення гідридів сполуками типу  $A_9B_4S$  – в [11]. При цьому для  $\eta$ -фаз  $A_4B_2X$  сорбцію-десорбцію водню (як з газової фази, так і електрохімічно), а також кристалічну структуру синтезованих гідридів вивчено як для кисеньстабілізованих сполук – субоксидів  $(Ti, Zr)_4Ni_2O_x$  [12, 13], так і для азотостабілізованих – субнітридів  $(Ti, Zr)_4Ni_2N_x$  [14]. У цьому дослідженні розрахунковим методом DFT вперше виявлено можливість утворення субнітриду  $Zr_3NiN$ . Розрахунки для моделей фаз  $Zr_3Ni$  (СТ  $Re_3B$ ),  $Zr_3NiO$  та  $Zr_3NiN$  (обидві – похідні включення до типу  $Re_3B$ ) свідчать, що фаза  $Zr_3Ni$  не існує, а включення кисню чи азоту стабілізує її. Подано також експериментальні результати синтезу та дослідження кристалічної структури сполук  $Zr_3MN_x$  ( $M - Co, Ni$ ) та їх гідридів. Порівняно воденьсорбційну ємність синтезованих субнітридів  $Zr_3MN_x$  з відповідними субоксидами  $Zr_3MO_x$  та обговорено особливості десорбції водню залежно від типу стабілізуючого елемента та вмісту водню в гідриді.

**Методика експерименту.** Вихідні сплави синтезували шляхом сплавляння шихти вихідних компонентів: металічних  $Zr, Co, Ni$  (чистота, щонайменше 99,8%) та пресованого порошку  $ZrN$  в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Як гетерний матеріал використовували

титан. Нітроген вводили в сплави у вигляді нітриду цирконію (ZrN). Втрати під час сплавляння зразків не перевищували 1% від маси вихідної шихти. Гомогенізували зразки шляхом відпалу при 600°C упродовж 14 днів.

Кристалічну структуру вихідних сплавів та гідридів на їх основі визначали за масивами дифрактограм, одержаних на порошковому дифрактометрі ДРОН-3.0М (Cu  $K_{\alpha}$ -випромінювання) за допомогою пакета програм WINCSD [15]. Воденьсорбційні властивості сплавів досліджували, використовуючи апарат типу Сівертса. Зразки активували нагріванням до 200°C у динамічному вакуумі, охолоджували до 20°C і гідрували за тиску водню 0,125 МПа. Методом термодесорбційної спектроскопії (TDS) вивчали десорбцію водню шляхом нагріву гідридів у вакуумі (2°C/min), вимірюючи зміну тиску у потоці водню вакууметром Varian MA.

**Методика розрахунків.** Існування фаз типу  $A_3BO_x$  ( $A - Zr$ ;  $B - Fe, Co, Ni$ ) [3, 9, 10] спонукало до вивчення споріднених фаз, стабілізованих нітрогеном. Враховуючи, що атоми кисню займають у фазах  $A_3BO_x$  октаедричні пустоти, складені лише з атомів Zr, припускали, що відповідні фази з нітрогеном ізоструктурні через подібність обох неметалів. Відомо, що серед сполук систем Zr-{Fe, Co, Ni} фаза  $Zr_3Ni$  не існує в чистому вигляді, а стабілізується з додаванням третього компонента, тому досліджували моделі саме з нікелем:  $Zr_3Ni$ ,  $Zr_3NiO$  та  $Zr_3NiN$ . Це давало можливість одержати відомості про існування нової фази  $Zr_3NiN$  і перевірити надійність результатів експериментально. Для генерації впорядкованих моделей за основу взяли структуру відповідного субоксиду  $Zr_3NiO_{0,8}$  [9]. Модель  $Zr_3Ni$  одержали шляхом видалення атомів кисню, а модель  $Zr_3NiN$  – заміною атомів кисню на атоми нітрогену і повним заповненням відповідного положення. Щоб розрахувати зміну вільної енергії (без урахування коливань атомів) для можливих реакцій утворення та розкладу досліджуваних фаз, використали відомі в літературі структури таких речовин: Zr, Ni,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $ZrNi_2$ ,  $\alpha$ - $ZrO_2$ , NiO, ZrN та  $Ni_3N$ . Модель структури сполуки  $Zr_4Ni_2N$  згенерували на основі відомих даних про споріднену сполуку  $TiZr_3Ni_2N_{0,5}$  [14], замінюючи всі атоми Ti на Zr і задаючи повне заповнення для положень нітрогену. Також змодельювали структуру граничних складів твердих розчинів Zr–O (фази  $Zr_3O$  і  $Zr_3O$ -hex згідно з літературними даними) і Zr–N (запропонували гіпотетичні структури  $Zr_4N_2$  і  $Zr_4N_{Fe_2}N$ , похідні від гексагональної щільної упаковки з атомів Zr зі заповненням октаедричних пустот атомами нітрогену). Розрахунки електронної структури та вільної енергії утворення проводили в рамках теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT). Для кожної зі згаданих моделей та речовин за допомогою програми JDFTx 1.5.0 [16] мінімізували повну енергію [17], оптимізували геометрію та виконали фінальний розрахунок енергій, застосовуючи псевдопотенціали SG15 [18], обмінно-кореляційний функціонал GGA-PBE [19] з корекцією  $+U$  [20] (параметр:  $U_{eff} = 1,72eV$  для  $Zr^{4+}$  лише для  $\alpha$ - $ZrO_2$ ;  $U_{eff} = 7,67 eV$  – для  $Ni^{2+}$ ,  $U_{eff} = 2,39 eV$  – для  $Zr^{2+}$  у всіх інших сполуках [21]) та базисних функцій у вигляді плоских хвиль з обмеженням 40 Hartree (1088 eV).

Для молекул газів  $O_2$  і  $N_2$  мінімізували енергію до  $10^{-8}$  Ha, оптимізували структуру до  $10^{-7}$  Ha, а також виконали фінальний розрахунок вільних енергій для температури 25°C у кубічній комірниці розміром 20 Rydberg  $\approx 10,6 \text{ \AA}$  (лише  $\Gamma$ -точка). Для кристалічних речовин мінімізували енергію і оптимізували структуру в два етапи з поступовим збільшенням точності: спершу на менш щільній сітці  $k$ -точок мінімізували енергію до  $10^{-8}$  Ha і оптимізували структур до  $10^{-7}$  Ha; потім те саме виконали на щільнішій сітці  $k$ -точок; здійснили фінальний розрахунок вільних енергій для температури 25°C (табл. 1). На основі діаграм стану подвійних систем Zr–Ni, Zr–O, Ni–O, Zr–N, Ni–N запропонували низку можливих реакцій в досліджуваній області потрійних систем Zr–Ni–O та Zr–Ni–N. Розраховані

значення вільних енергій реакцій у перерахунку на 1 mol  $Zr_3Ni$ ,  $Zr_3NiO$  та  $Zr_3NiN$  підсумовано в табл. 2.

**Таблиця 1. Параметри сітки  $k$ -точок під час розрахунків, кількість формульних одиниць на елементарну комірку, отримані значення вільної енергії та літературні посилання на структуру фаз у системах  $Zr-Ni-O$  та  $Zr-Ni-N$**

Фаза	Z	Сітка $k$ -точок		$F$	$F/f.u.$	Джерело
		I етап	II етап			
				eV		
$Zr_3NiO$	4	6×2×2	12×4×5	-33980,2670	-8495,0668	[9]
$Zr_3NiN$	4	6×2×2	12×4×5	-33326,0136	-8331,5034	-
$Zr_3Ni$	4	6×2×2	12×4×5	-32227,4606	-8056,8652	-
$Zr_4Ni_2N$	4	4×4×4	8×8×8	-55248,4956	-13812,1239	[14]
$Zr_2Ni$	4	3×3×4	6×6×8	-27076,0588	-6769,0147	[22]
Zr	2	7×7×4	15×15×8	-2575,8743	-1287,9371	[23]
Ni	1	10×10×10	20×20×20	-4191,8148	-4191,8148	[24]
$Zr_3O^*$	2	4×4×4	8×8×8	-8604,2239	-4302,1120	[25]
$Zr_3O-hex$	2	4×4×4	8×8×8	-8604,2006	-4302,1003	[26]
$\alpha ZrO_2$	4	4×4×4	8×8×8	-8658,3055	-2164,5764	[27]
ZrN	1	8×8×8	16×16×16	-1562,2370	-1562,2370	[28]
$Zr_4N_2$	2	4×4×4	8×8×8	-10852,4614	-5426,2307	-
$Zr_4N/Fe_2N^*$	3	5×5×3	10×10×6	-16278,8858	-5426,2953	-
NiO	1	8×8×8	16×16×16	-4623,9680	-4623,9680	[29]
$Ni_3N$	2	5×5×5	10×10×10	-25690,6364	-12845,3182	[30]
O <sub>2</sub>	1	1×1×1	-	-864,3028	-864,3028	-
N <sub>2</sub>	1	1×1×1	-	-541,6169	-541,6169	-

**Примітка.** \* – більш стабільна модифікація згідно результатів розрахунків вільної енергії.

**Таблиця 2. Можливі реакції фаз в системах  $Zr-Ni-O$  і  $Zr-Ni-N$ , які визначають стабільність фаз  $Zr_3Ni$ ,  $Zr_3NiO$  і  $Zr_3NiN$**

Реакції	$\Delta F$ , eV	$\Delta F$ , kJ/mol	Коментар
1	2	3	4
Утворення			
$3Zr + Ni = Zr_3Ni$	-1,2389	-119,5	
$5Zr + 2Ni + ZrO_2 = 2Zr_3NiO$	-1,1238	-108,4	
$2Zr + Ni + ZrN = Zr_3NiN$	-1,5829	-152,7	
$2Zr + Ni = Zr_2Ni$	-1,3285	-128,2	
$2Zr_3NiN = Zr_4Ni_2N + ZrN + Zr$	0,3544	34,2	
$6Zr_3NiN = 3Zr_4Ni_2N + Zr_4N + 2ZrN$	0,3132	30,2	

Продовження табл. 2			
1	2	3	4
$3Zr + ZrN = Zr_4N$	-0,2481	-23,9	Утворення твердого розчину
$5Zr + ZrO_2 = 2Zr_3O$	0,0170	1,6	
$Zr_3O + Ni = Zr_3NiO$	-1,1400	-110,0	Утворення із твердого розчину
$2Zr_4N + ZrN + 3Ni = 3Zr_3NiN$	-1,4175	-136,8	
Розклад			
$Zr_3Ni = Zr_2Ni + Zr$	-0,0876	-8,5	Розкладається
$Zr_3NiN = Zr_2Ni + ZrN$	0,2544	24,5	Не розкладається
$3Zr_3NiN = 2Zr_4N + Ni_3N + Zr$	2,8891	278,8	
$3Zr_3NiN = 7Zr + Ni_3N + 2ZrN$	3,0545	294,7	
$5Zr_3NiO = 3Zr_2Ni + 2NiO + 3Zr_3O$	2,8035	270,5	Не розкладається
$Zr_3NiO = NiO + 3Zr$	7,2902	703,4	
$6Zr + 2Ni + O_2 = 2Zr_3NiO$	-7,3290	-707,1	Утворення з простих речовин
$6Zr + 2Ni + N_2 = 2Zr_3NiN$	-5,0748	-489,6	
$8Zr + 4Ni + N_2 = 2Zr_4Ni_2N$	-5,9373	-572,9	

**Результати та їх обговорення.** За розрахованими значеннями вільних енергій для досліджених фаз і обчисленими на їх основі змінами вільної енергії під час можливих реакцій між цими фазами можна зробити висновки про стабільність  $Zr_3Ni$ ,  $Zr_3NiO$  і  $Zr_3NiN$ . Усі вони мають від'ємні вільні енергії утворення з простих речовин, проте це ще недостатня умова для їх стабільності. Перша з цих сполук нестабільна і розкладається на  $Zr_2Ni$  та  $Zr$  (така система має ще менше значення вільної енергії), що збігається із літературними результатами. Дві інші фази стабілізуються з додаванням неметалу. Серед можливих реакцій розкладу  $Zr_3NiO$  і  $Zr_3NiN$  не знайдено самочинних (з від'ємними значеннями зміни вільної енергії). Отже, досліджувані фази можуть бути стабільними. Для фази  $Zr_3NiO$  це експериментально підтверджено раніше [3]. Позитивний результат розрахунків означав, що сполуку  $Zr_3NiN$  доцільно дослідити експериментально, щоб довести її існування і вивчити кристалічну структуру. Можливе також існування ізоструктурних сполук з кобальтом і залізом. Враховуючи суттєву область гомогенності по кисню для сполуки  $Zr_3NiO_x$ , очікували подібне і для  $Zr_3NiN_x$ .

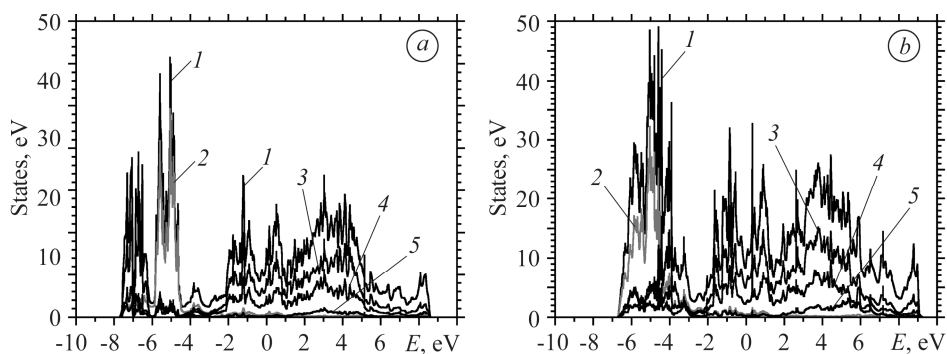


Рис. 1. Графіки загальної і часткової густини станів для сполук  $Zr_3NiO$  (a). 1 – загальна; 2 – Ni; 3 – Zr2; 4 – Zr1; 5 – O і  $Zr_3NiN$  (b). 1 – загальна; 2 – Ni; 3 – Zr2; 4 – Zr1; 5 – N.

Fig. 1. Total and partial Density of States plots of the  $Zr_3NiO$  compound (a). 1 – total; 2 – Ni; 3 – Zr2; 4 – Zr1; 5 – O and the  $Zr_3NiN$  compound (b). 1 – total; 2 – Ni; 3 – Zr2; 4 – Zr1; 5 – N.



та їх гідридів. Уточнені координати атомів субнітридів та їх гідридів подано в табл. 4. Кристалічну структуру сполук  $Zr_3MN_x$  ( $M - Co, Ni$ ), як укладання тетраедрів і октаедрів, утворених атомами Zr та Ni, зображено на рис. 3. Тут атоми нітрогену розміщені в октаедрах цирконію. В кристалічній структурі гідридів можемо прогнозувати зміщення цих атомів з октаедричних пустот в тетраедричні, що експериментально встановлено для дейтеридів субоксидів  $Zr_3NiO_xD_y$  та  $Zr_3Fe(Co)O_xD_y$  [9, 10].

**Таблиця 3. Параметри елементарної ґратки вихідних сплавів та їх гідридів, уточнених методом Рітвельда (пр. група *Стт*, стр. тип  $Re_3B$ )**

Склад	Параметри ґратки, Å			$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	$\Delta V/f.u.$ на 1 ат. Н
	$a$	$b$	$c$			
$Zr_3Ni$	Не утворюється					
$Zr_3NiN_{0,5}$	3,296(1)	11,021(4)	8,845(3)	321,01		
$Zr_3NiN_{0,5}H_{5,64}$	3,4979(7)	11,601(3)	9,185(1)	372,8	16,13	2,30
$Zr_3NiO_{0,6}$	3,3117(3)	10,965(1)	8,8415(8)	321,07(9)		
$Zr_3NiO_{0,6}H_{6,31}$	3,5688(3)	11,227(1)	9,624(1)	385,6(1)	20,09	2,56
$Zr_3NiN$	3,3125(3)	11,0843(10)	8,7914(6)	322,79(8)		
$Zr_3NiNH_{4,45}^*$	3,404(2)	11,997(5)	9,173(4)	374,6(5)	16,05	2,78
$Zr_3Co[31]$	3,277(3)	10,904(4)	8,99(2)	321,23(3)		
$Zr_3CoD_{6,9}$ [31]	3,5959(1)	10,9734(3)	9,5961(3)	378,65(3)	17,87	2,59
$Zr_3CoN$	3,3030(4)	11,086(2)	8,8036(10)	322,3(1)		
$Zr_3CoNH_{5,62}$	3,427(2)	11,807(7)	9,219(5)	373,2	15,79	2,26
$Zr_3CoO$	3,3132(2)	11,0285(5)	8,7449(4)	319,54(3)		
$Zr_3CoOH_{5,30}$	3,4813(3)	11,4729(9)	9,7254(7)	388,44(5)	21,56	3,25

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

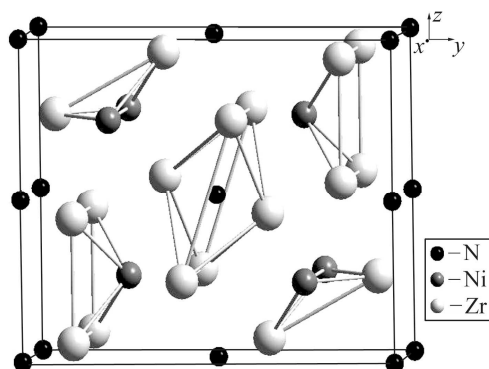


Рис. 3. Кристалічна структура сполук  $Zr_3MN_x$ , де  $M - Co, Ni$ , як укладання тетраедрів і октаедрів, утворених атомами Zr та Ni.

Fig. 3. The crystal structure of the  $Zr_3MN_x$  compounds, where  $M - Co, Ni$ , as packing of tetrahedra and octahedra, made of Zr and Ni atoms.

Згідно з літературними даними [9], в сплавах складу  $Zr_3NiO_x$  воденьсорбційна ємність зменшується зі збільшенням вмісту кисню від 6,65 до 5,58 ат.Н/ф.у. (при  $x = 0,4$  та  $1,0$  відповідно). Спостерігали зменшення ємності також за переходу від Ni-вмісних до Co-вмісних сполук: 5,58 ат.Н/ф.у. для  $Zr_3NiO$  та 5,30 ат.Н/ф.у.

для  $Zr_3CoO$ . Порівнюючи наведені в табл. 3 результати, можна зробити висновок про те, що вплив заміни атомів кисню на атоми нітрогену на воденьсорбційну ємність не є однозначним.

**Таблиця 4. Координати атомів вихідних сплавів та їх гідридів, уточнених методом Рітвельда (пр. гр. Стст)**

Склад	Атом	x	y	z	Заповнення
$Zr_3NiN$	Zr1	0	0,4361(8)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1359(6)	0,0603(7)	1,0
	Ni	0	0,746(2)	0,25	1,0
	N	0	0	0	1,0
$Zr_3NiN_{0,5}$	Zr1	0	0,4347(5)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1353(3)	0,0577(4)	1,0
	Ni	0	0,7394(8)	0,25	1,0
	N	0	0	0	0,5
$Zr_3NiN_{0,5}H_{5,64}$	Zr1	0	0,441(1)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1312(9)	0,053(1)	1,0
	Ni	0	0,744(2)	0,25	1,0
	N	0	0	0	0,5
$Zr_3CoN$	Zr1	0	0,4369(9)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,1343(8)	0,0627(8)	1,0
	Co	0	0,780(2)	0,25	1,0
	N	0	0	0	1,0
$Zr_3CoNH_{5,62}$	Zr1	0	0,467(3)	0,25	1,0
	Zr2	0	0,132(2)	0,032(2)	1,0
	Co	0	0,720(4)	0,25	1,0
	N	0	0	0	1,0

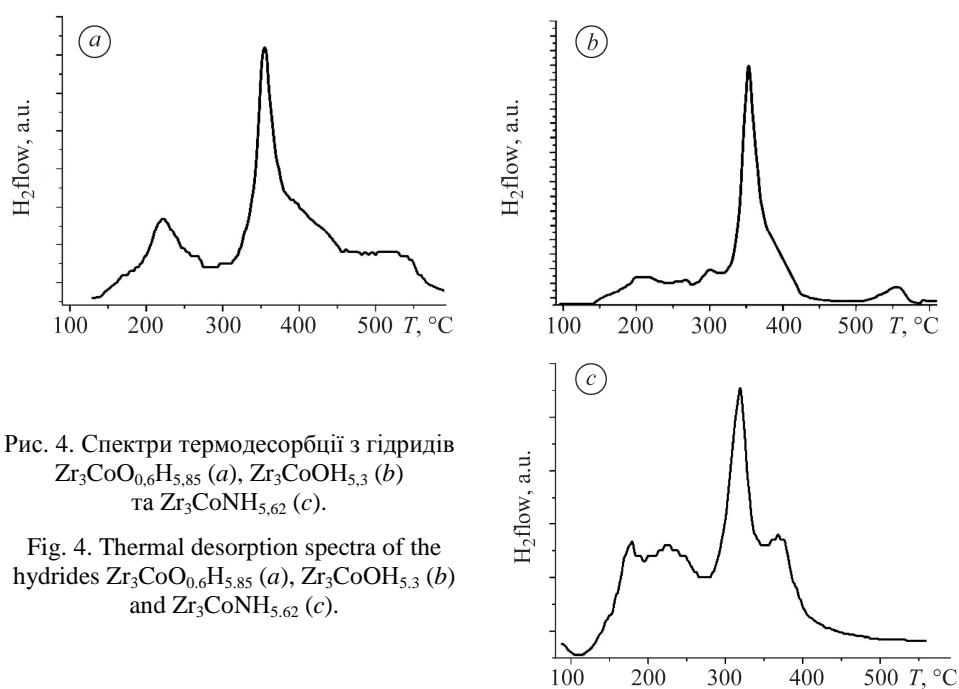


Рис. 4. Спектри термодесорбції з гідридів  $Zr_3CoO_{0,6}H_{5,85}$  (a),  $Zr_3CoOH_{5,3}$  (b) та  $Zr_3CoNH_{5,62}$  (c).

Fig. 4. Thermal desorption spectra of the hydrides  $Zr_3CoO_{0,6}H_{5,85}$  (a),  $Zr_3CoOH_{5,3}$  (b) and  $Zr_3CoNH_{5,62}$  (c).

Отримані спектри термодесорбції водню з гідридів  $Zr_3CoO(N)_xH_y$ , подані на рис. 4. Основний пік десорбції припадає на  $270...350^\circ C$ , а інтенсивність виділення водню на “плато” перед цим піком є різною та залежить від вмісту неметалевого атома в інтерметалічній сполуці та вмісту водню у синтезованому металогідриді. Те ж саме можна сказати і про додаткове виділення водню відразу за основним піком (інтервал температур  $100...150^\circ C$ ): інтенсивність на цій ділянці більша для гідридів з підвищеним вмістом водню (рис. 4a та 4c).

### ВИСНОВКИ

Методом DFT розраховано зміну вільної енергії утворення сполуки  $Zr_3NiO$  та запропонованої ізоструктурної моделі сполуки  $Zr_3NiN$  і підтверджено можливість їх утворення. Вперше синтезовано субнітриди  $Zr_3NiN_{0,5}$ ,  $Zr_3NiN$ ,  $Zr_3CoN_{0,5}$  та  $Zr_3CoN$  та отримано їх гідриди під час взаємодії з газоподібним воднем. Фазовий та структурний аналізи синтезованих субнітридів та їх гідридів виконано методом порошкової рентгенівської дифракції. Встановлено, що гідриди в основному зберігають кристалічну структуру вихідної матриці і належать до похідної включення від структурного типу  $Re_3B$ . На прикладі вибраних зразків, які утворюють однофазні гідриди ( $Zr_3NiN_{0,5}H_{5,64}$  та  $Zr_3CoNH_{5,62}$ ), встановлено, що збільшення об’єму їх елементарної комірки становить  $\sim 16\%$  і є значно меншим, ніж для гідридів відповідних субоксидів. Методом TDS досліджено десорбцію водню у вакуум для вибраних гідридів  $Zr_3CoN(O)_x$ . Виявлено, що десорбційні властивості подібні та незначно відрізняються залежно від типу стабілізуючого елемента та вмісту водню в гідриді.

*РЕЗЮМЕ.* Рассчитаны свободная энергия и плотность состояний методом DFT для соединений  $Zr_3NiO$  и  $Zr_3NiN$ . Подтверждено их образование и впервые синтезирован ряд соединений  $Zr_3MN_x$  ( $M - Co, Ni$ ). Установлено, что они относятся к производной включения от структурного типа  $Re_3B$  (пространственная группа  $Cmcm$ ). Исследовано гидрирование полученных субнитридов из газовой фазы. Установлено, что выбранные образцы образуют однофазные гидриды ( $Zr_3NiN_{0,5}H_{5,64}$ ;  $Zr_3CoNH_{5,62}$ ), которые сохраняют кристаллическую структуру исходной матрицы при увеличении объема элементарной ячейки  $\sim 16\%$ . Методом ТДС изучена десорбция водорода в вакуум для ряда гидридов  $Zr_3CoN(O)_x$ . Сравнены десорбционные свойства в зависимости от типа стабилизирующего элемента и содержания водорода в гидридах.

**Ключевые слова:** сплавы циркония, гидриды, водородсорбционные свойства, субнитриды, субоксиды, расчетный метод DFT, свободная энергия, плотность состояний.

*SUMMARY.* Calculation of the free energy and density of states by DFT method for  $Zr_3NiO$  and  $Zr_3NiN$  compounds have been performed. Their formation was confirmed and the series of  $Zr_3MN_x$  ( $M - Co, Ni$ ) compounds have been synthesized. It was shown that all of them belong to insertion derivative of  $Re_3B$  structure type (space group  $Cmcm$ ). Gas phase hydrogenation of the obtained subnitrides have been investigated. It was shown that some samples formed single phase hydrides ( $Zr_3NiN_{0,5}H_{5,64}$ ;  $Zr_3CoNH_{5,62}$ ), which retain crystal structure of the original matrix with lattice volume expansion  $\sim 16\%$ . Hydrogen desorption in a vacuum for a number of  $Zr_3CoN(O)_x$  hydrides have been investigated by TDS method. Comparison of the desorption properties, depending on the type of stabilizing element and the hydrogen content in the hydride have been made.

**Keywords:** zirconium alloys, hydrogen sorption properties, subnitrides, suboxides, hydrides, calculation method DFT, free energy, density of states

1. Rupp B. On the change in physical properties of  $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$  during hydrogenation I: Activation behaviour of ternary oxides  $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$  and  $\beta-Ti$  // J. Less-Common Met. – 1984. – **104**. – P. 51–63.
2. Mintz M. H., Hadari Z., and Dariel M. P. Hydrogenation characteristics of  $Ti_2NiO_x$  compounds ( $0 \leq x < 0.5$ ) // J. Less-Common Met. – 1979. – **63**. – P. 181–191.



3. *Boller H.* Über den aufgefüllten  $\text{Re}_3\text{B}$ -Typ in den Systemen  $(\text{Zr, Hf})-(\text{Fe, Co, Ni})-\text{O}$  // *Monatsh. Chem.* – 1973. – **104**. – P. 545–549.
4. *Rogl P., Nowotny H., and Benesowsky F.* Neue K-Boride und verwandte Phasen ( $\text{Re}_3\text{B}$ -Typ, aufgefüllt) // *Monatsh. Chem.* – 1973. – **104**. – P. 182–193.
5.  $(\text{Hf};\text{Zr})_2\text{Fe}$  and  $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}$  compounds and their hydrides: phase equilibria, crystal structure and magnetic properties / I. Zavaliiy, A. Riabov, V. Yartys, G. Wiesinger, H. Michor, and G. Hilscher // *J. Alloys Comp.* – 1998. – **265**. – P. 6–14.
6. *Hydrogenation* of  $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$  alloys and crystal structure analysis of their deuterides / I. Yu. Zavaliiy, R. V. Denys, I. V. Koval'chuck, A. B. Riabov, and R. G. Delaplane // *Chem. Met. Alloys.* – 2009. – **2**. – P. 59–67.
7. *Zavaliiy I.* Effect of oxygen content on hydrogen storage capacity of Zr-based  $\eta$ -phases // *J. Alloys Comp.* – 1999. – **291**. – P. 102–109.
8. *The crystal structure* of the oxygen-stabilized  $\eta$ -phase  $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_x\text{D}_{9.6}$  / I. Yu. Zavaliiy, W. B. Yelon, P. Yu. Zavalij, I. V. Saldan, and V. K. Pecharsky // *J. Alloys Comp.* – 2000. – **309**. – P. 75–82.
9. *Hydrogenation* of oxygen-stabilized  $\text{Zr}_3\text{NiO}_x$  compounds / I. Y. Zavalii, R. Cerny, I. V. Koval'chuck, and I. V. Saldan // *J. Alloys Compd.* – 2003. – **360**. – P. 173–182.
10. *Hydrogen-induced* changes in crystal structure and magnetic properties of the  $\text{Zr}_3\text{MO}_x$  ( $M = \text{Fe, Co}$ ) phases / I. Yu. Zavaliiy, R. V. Denys, R. Cerný, I. V. Koval'chuck, G. Wiesinger, and G. Hilscher // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **386**. – P. 26–34.
11. *Crystal structure* of  $k\text{-Hf}_9\text{Mo}_4\text{SiD}_{16.8}$  deuteride / I. V. Koval'chuck, R. Cerny, R. V. Denys, and I. Yu. Zavaliiy // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – **1**. – P. 180–184.
12. *Phase-structural* characteristics of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_4\text{Ni}_2\text{O}_{0.3}$  alloys and their hydrogen gas and electrochemical absorption-desorption properties / I. Zavaliiy, G. Wojcik, G. Mlynarek, I. Saldan, V. Yartys, and M. Korczyk // *J. Alloys Compd.* – 2001. – **314**. – P. 124–131.
13. *Вплив* модифікування МГ електродів на основі сплавів  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  на їх розрядні характеристики / I. V. Saldan, Yu. G. Dubov, O. B. Ryabov, I. Yu. Zavaliiy // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2006. – **42**, № 5. – С. 56–64.  
(*Effect* of the modification of metal-hydride electrodes based on  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  alloys on their discharge characteristics / I. V. Saldan, Yu. H. Dubov, O. B. Ryabov, I. Yu. Zavaliiy // *Materials Science.* – 2006. – **42**, № 5. – P. 634–643.)
14. *Синтез*, структура та воденьсорбційні властивості субнітридів  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x$  / I. Ю. Завалій, Ю. В. Вербовицький, В. В. Березовець, В. В. Штендер, В. К. Печарський, П. Я. Лютий // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2017. – **53**, № 3. – С. 18–25.  
(*Synthesis*, structure, and hydrogen-sorption properties of  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Ni}_2\text{N}_x$  subnitrides / I. Yu. Zavaliiy, Yu. V. Verbovyts'kyi, V. V. Berezovets', V. V. Shtender, V. K. Pecharsky, and P. Ya. Lyutyi // *Materials Science.* – 2017. – **53**, № 3. – P. 306–315.)
15. *Use of the CSD program package* for structure determination / L. G. Akselrud, Yu. M. Grin, P. Yu. Zavalij, and V. K. Pecharsky // *Proc. 2<sup>nd</sup> European Powder Diffraction Conf. Enschede (Netherlands).* – 1992. – P. 41.
16. *JDFTx: Software* for joint density-functional theory / R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, K. A. Schwarz, D. Gunceler, Y. Ozhaves, and T. A. Arias // *Software X.* – 2017. – **6**. – P. 278–284.
17. *Freysoldt C., Boeck S., and Neugebauer J.* Direct minimization technique for metals in density functional theory // *Phys. Rev. B.* – 2009. – **79**. – I. 241103(R).
18. *Schlupf M. and Gygi F.* Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials // *Comput. Phys. Commun.* – 2015. – **196**. – P. 36–44.
19. *Perdew J. P., Burkeand K., and Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
20. *Electron-energy-loss* spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton // *Phys. Rev. B.* – 1998. – **57**. – P. 1505–1509.
21. *A systematic* determination of hubbard U using the GBRV ultrasoft pseudopotential set / J. W. Bennett, B. G. Hudson, I. K. Metz, D. Liang, S. Spurgeon, Q. Cui, and S. E. Mason // *Comput. Mater. Sci.* – 2019. – **170**. – I. 109137.

22. Neutron diffraction studies of  $Zr_2NiH(D)_x$  hydrides / A. Chikdene, A. Baudry, J. L. Soubeyroux, P. Boyer, S. Miraglia, and D. Fruchart // *Z. Phys. Chem.* – 1989. – **163**. – P. 219–224.
23. Wyckoff R. W. G. *Crystal Structures*. 2<sup>nd</sup> Ed. – New York: Interscience Publ., 1963. – **1**. – P. 7–83.
24. Jørgensen J. E. and Smith R. I. On the compression mechanism of  $FeF_3$  // *Acta Crystallogr. B.* – 2006. – **62**. – P. 987–992.
25. Dubertret A. and Lehr P. Description d'unesur structure  $Zr_3O_{1-x}$  / Ed.: C. R. Math // *Acad. Sci. Paris.* – 1968. – **267**. – P. 820–822.
26. Hydrogenation behaviour, neutron diffraction studies and microstructural characterization of boronoxide-doped Zr–V alloys / A. B. Riabov, V. A. Yartys, G. Wiesinger, B. C. Hauback, P. W. Guegan, and I. R. Harris // *J. Alloys Compd.* – 1999. – **293**. – P. 93–100.
27. Structure change of monoclinic  $ZrO_2$  baddeleyite involving softenings of bulk modulus and atom vibrations / H. Fukui, M. Fujimoto, Y. Akahama, A. Sano-Furukawa, and T. Hattori // *Acta Crystallogr. B.* – 2019. – **75**. – P. 742–749.
28. Daskubische Tantalmononitrid (B1-Typ) und seine Mischbarkeit mit den isotypen Übergangsmetall-nitriden und -carbiden / J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer, P. Kieffer // *Monat. Chem. Verw.* – 1975. – **106**. – P. 1137–1147.
29. Thomassen L. An X-ray investigation of the system  $Cr_2O_3$ –NiO // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – **62**. – P. 1134–1135.
30. Leineweber A., Jacobs H., and Hull S. Ordering of nitrogen in nickel nitride  $Ni_3N$  determined by neutron diffraction // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**. – P. 5818–5822.
31. Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice: V. Orthorhombic  $Zr_3CoD_{6.9}$  with filled  $Re_3B$ -type structure / A. B. Riabov, V. A. Yartys, H. Fjellvåg, B. C. Hauback, and M. H. Sørby // *J. Alloys Compd.* – 2000. – **296** (1–2). – P. 312–316.

*Одержано 05.03.2020*