

РЕФЕРАТ

циклу робіт “Тверді розчини на основі інтерметалідів як спосіб оптимізації властивостей: розробка нових електродних і магнітних матеріалів” авторів наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Кордана Василя Михайловича та молодшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Горячої Мирослави Миронівни для участі в конкурсі на здобуття премії Президента України для молодих вчених.

Актуальність. Пошук нових та вдосконалення існуючих матеріалів для промислового комплексу енергетики посідає важливе місце серед фундаментальних і прикладних досліджень. Велика частка існуючих матеріалів є на основі інтерметалічних сполук, металічних твердих розчинів чи композитів. У роботі акцент зроблено на синтез нових твердих розчинів із оригінальною кристалічною структурою та затребуваними фізико-хімічними характеристиками, базуючись на принципах енергоефективності та екологічності. Мультикомпонентні тверді розчини можуть характеризуватися унікальними напівпровідниковими, магнітними, електрохімічними, та гідрогенсорбційними властивостями.. Сьогодні підвищується попит на джерела акумулювання і збереження енергії, відтак практичний інтерес становлять матеріали для акумуляторів. Затребуваними на світовому ринку є матеріали для стаціонарних металогідридних блоків, акумуляторів для транспортних засобів, засобів електроніки. За даними Global Industry Analysts, частка ринку нікель-металогідридних акумуляторів для гібридних електромобілів у 2020 р. становить більше 2 трлн дол. США. Частка Li-вмісних (Li-іонних, Li-полімерних) акумуляторів на ринку є більшою в декілька разів, ніж для інших типів акумуляторів. Багатокомпонентні тверді розчини на основі рідкісноземельних,

перехідних металів та металоїдів можуть володіти абсорбційними властивостями, тому важливо вивчити не лише кристалічну структуру, але й здатність до інтеркаляції атомів гідрогену, літію чи магнію у структуру матриці. Проводячи хімічний тюнінг інтерметалічних сполук можна контролювати, покращувати та оптимізувати фізико-хімічні властивості.

Метою роботи було синтез нових сполук та мультикомпонентних твердих розчинів на основі фаз зі стехіометрією 2:17, 1:5, 1:3, 1:2, 1:1, 1:1:1 та 1:1:2 тощо, вивчення взаємодії металічних компонентів та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей для оптимізації кількісних параметрів для прикладного застосування як нових матеріалів. Робота присвячена модифікації умов синтезу нових багатокомпонентних твердих розчинів на основі інтерметалічних сполук та пошуку нових матеріалів із покращеними характеристиками, зокрема електрохімічними (корозійна стійкість, питома ємність) та магнітними.

Для досягнення мети було поставлено **наукові завдання**:

- розробити умови синтезу багатокомпонентних твердих розчинів;
- провести кристалохімічний аналіз досліджених фаз методами рентгенівської дифракції порошку та монокристалу;
- встановити склад і області гомогенності твердих розчинів;
- виміряти фізико-хімічні властивості, інтерпретувати отримані результати;
- проаналізувати вплив легуючих компонентів на кількісні параметри фізико-хімічних властивостей;
- узагальнити та систематизувати результати дослідження для прогнозування цілеспрямованого синтезу нових матеріалів із заданими характеристиками;
- запропонувати склади твердих розчинів для розробки електродних і магнітних матеріалів.

Основні результати. Вибір методу синтезу магнієвих та літєєвих сплавів та подальшої термічної обробки залежить від компонентного складу зразка. Найбільш придатними методами є твердофазний (спікання, використовуючи чисті компоненти чи лігатуру), сплавлення пресованої шихти з компонентів чи індукційне плавлення. За допомогою рентгенівських спектральних методів аналізу (рентгенофлуоресцентна та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія), рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу вивчено взаємодію компонентів у низці систем на основі рідкісноземельного металу (R), s -, p - та d -елементів, встановлено протяжності твердих розчинів, межі існування сполук, а також вплив легуючих компонентів на структурні і фазові особливості, що призводять до кількісних змін у фізико-хімічних властивостях. Утворення твердих розчинів підтверджено результатами уточнення кристалічних структур сполук рентгенівськими методами порошку та монокристалу.

За результатами аналізу міжатомних віддалей встановлено, що синтезовані сполуки і тверді розчини характеризуються здебільшого металічним типом зв'язку. У більшості випадків для обмежених твердих розчинів на основі бінарних чи тернарних фаз спостерігається утворення статистичних сумішей (Mg, Sn), (Mg, Sb), (In, Sb) (In, Al), (In, Ga) та (In, Ge), що пояснюється близькими значеннями їхніх атомних радіусів. Встановлено, що збільшення вмісту p -елементів (Sn, Sb) у структурах призводить до появи частки ковалентного зв'язку. Зокрема, досліджено низку систем та встановлено існування п'яти неперервних рядів твердих розчинів заміщення зі структурою типу ZrNiAl у системах $YNiIn_{1-x}Al_x$, $GdNiIn_{1-x}Al_x$, $TbNiIn_{1-x}Al_x$, $YCuIn_{1-x}Al_x$, $GdCuIn_{1-x}Al_x$, що зумовлено, у значній мірі ізоструктурністю тернарних індивідів та алюмінідів. У системах $YNiIn_{1-x}Ga_x$, $GdNiIn_{1-x}Ga_x$, $TbNiIn_{1-x}Ga_x$ утворюються по два обмежені тверді розчини зі структурними типами вихідних сполук ZrNiAl та HoNiGa. А у системі $YCuIn_{1-x}Ga_x$ також формуються два обмежені тверді розчини різної

протяжності зі структурами типів $ZrNiAl$ та KHg_2 . Заміщення індію на германій у сполуці $TbNiIn$ веде до утворення обмежених твердих розчинів зі структурами $ZrNiAl$ та $TiNiSi$. Тверді розчини незначної протяжності зі структурою типу $MgAgAs$ формуються у двох системах $RNiIn_{1-x}Sb_x$ ($R = Y, Tb$). Заміна індію на галій у системах із стехіометрією 1:1:2 $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$) призводить до складного характеру взаємодії, встановлено утворення шести обмежених твердих розчинів із структурами типів $MgCuAl_2$, $PrNiIn_2$, $NdNiGa_2$. Проаналізовано характер взаємодії компонентів у досліджених системах та встановлено, що основний вплив на формування неперервних рядів твердих розчинів чи обмежених твердих розчинів мають розмірні параметри і подібність електронної будови атомів p -елементів та кристалічна структура вихідних сполук.

Аналіз структури сполук дозволяє виявити структурні особливості та встановити взаємозв'язок між різними структурними типами. Так у системах $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$), заміщення атомів індію атомами галію веде до структурної трансформації фаз структурного типу $MgCuAl_2$ в фази із структурою типу $PrNiIn_2$, які пов'язані між собою топологічно.

Під час дослідження однієї із систем було виявлено фазу із невідомою структурою. Як результат, синтезовано та розшифровано структуру нової тетрарної сполуки $GdNi_2Ga_3In$, що кристалізується у власному структурному типі (просторова група $Pnma$). В подальшому було встановлено існування ряду ізоструктурних сполук складу RNi_2Ga_3In ($R = Y, Tb-Tm$). З метою пошуку ізоструктурних сполук до типу $GdNi_2Ga_3In$, з іншими перехідними металами, синтезовано зразки із платиною складу EPt_2Ga_3In ($R = Y, Gd-Lu$) і встановлено існування 8 тетрарних сполук складу RPt_2Ga_3In ($R = Y, Gd-Yb$) зі структурою типу $NdRh_2Sn_4$ (просторова група $Pnma$). Ці зразки у рівновазі з фазою зі структурою типу $NdRh_2Sn_4$ містили фазу із невідомою структурою, для якої було встановлено склад $R_2Pt_3Ga_4In$ ($R = Y, Gd-Yb$) та уточнено кристалічну структуру

в рамках моделі структурного типу $Y_2Rh_3Sn_5$. Загалом встановлено існування та досліджено кристалічну структуру 22 нових тетраарних сполук. Кристалічну структуру 9 сполук: $GdNi_2Ga_{2,89(1)}In_{1,11(1)}$, $TbNi_2Ga_{3,03(1)}In_{0,97(1)}$, $HoNi_2Ga_{3,03(2)}In_{0,97(2)}$, $GdPt_2Ga_{2,95(2)}In_{1,05(2)}$, $TbPt_2Ga_{3,14(2)}In_{0,86(2)}$, $Gd_2Pt_3Ga_4In$, $Dy_2Pt_3Ga_{4,14(2)}In_{0,86(2)}$, $Tm_2Pt_3Ga_{4,21(3)}In_{0,79(3)}$, $Er_2Pt_3Ga_{4,17(3)}In_{0,83(3)}$ розшифровано методом монокристалу, інших представників цих рядів – досліджено методом порошку. Результати уточнення вказують на змінний склад цих сполук та можливу область гомогенності, склад якої можна описати формулами $RNi_2Ga_{3\pm x}In_{1\pm x}$, $RPt_2Ga_{3\pm x}In_{1\pm x}$, $R_2Pt_3Ga_{4+x}In_{1-x}$. Структурний аналіз показав, що всі ці сполуки є типовими двошаровими структурами та характеризуються однаковою координацією відповідних атомів: 18-вершинники для атомів рідкісноземельних металів, для атомів індію – пентагональні призми з центрованими бічними гранями (КЧ = 15), для атомів нікелю або платини – тригональні призми з центрованими бічними гранями (КЧ = 9), а атоми галію та статистичної суміші (Ga/In) розміщені в центрі деформованих тетрагональних призм з центрованими бічними гранями (КЧ = 12). Як наслідок, у їхніх структурах можна виділити подібні фрагменти: пентагональні призми навколо атомів R та індію, з'єднані спільними гранями, утворюють неперервні колони вздовж певного напрямку. Кожна пентагональна призма знаходиться в середині складнішого угруповання координаційних поліедрів атомів меншого розміру (Ga та Ni, Pt), які ми визначаємо як октагони. Вони також формують неперервні колони вздовж певних кристалографічних напрямків. Ці інтерметалічні сполуки належить до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру, що характерно для великої кількості сполук. Встановлено, що структуру сполук $R_2Pt_3Ga_4In$ можна представити як гібридну структуру, утворену комбінацією фрагментів сполук $RPtGa$ (структурний тип $TiNiSi$) та RPt_2Ga_3In (структурний тип $NdRh_2Sn_4$) згідно

схеми – $RPtGa + RPt_2Ga_3In = R_2Pt_3Ga_4In$, і в такий спосіб прогнозувати нові сполуки і модифікувати властивості.

Встановлено, що на ефективність електрохімічного літіювання та магніювання досліджених твердих розчинів найбільший вплив мають їхня кристалічна структура та фізико-хімічні характеристики компонентів, такі як електронегативність і атомний радіус. Найбільш придатними для електрохімічного літіювання чи магніювання є сполуки та тверді розчини, які під час інтеркаляції Li чи Mg у структури бінарних фаз утворюють впорядковані тверді розчини – надструктури (структури типів Mn_5Si_3 та $AuCu_3$ трансформуються у структури типів Hf_5CuSn_3 та $CaTiO_3$, відповідно).

Електрохімічна інтеркаляція атомів водню у структури фаз $GdFe_{2-x}M_x$ та $GdMn_{2-x}M_x$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) відбувається у тетраедричні пустоти, утворені 4 атомами феруму, мангану, їхньої статистичної суміші чи статистичної суміші $[M_4]$. У випадку інтеркаляції атомів літію та натрію відбувається оборотне часткове заміщення атомів статистичної суміші M на Li і атомів Gd – на Na. Ємнісні характеристики збільшуються в ряду $Zn < Mn < Mg < Co < Ni$ для серії твердих розчинів $GdFe_{2-x}M_x$ та в ряду $Zn < Fe < Mg < Co < Ni$ для серії $GdMn_{2-x}M_x$. Легування нікелем збільшує корозійну стійкість електрода, а також сприяє кращій дифузії водню у твердій фазі. Легування RM_5 та R_2M_{17} *s*-(Li, Mg), та *p*-(Al, Si та Sb) елементами призводить до покращення гідрогенсорбційних характеристик та відтворюваності заряд-розрядних кривих.

На основі результатів дослідження ефективності гідрування та корозійної стійкості сплавів встановлено, що найбільший вплив на їхню корозійну стабільність та ефективність електрохімічних процесів здійснюють *s*-(Li, Mg) та *p*-(Al, Sb, Bi) елементи. Добрі результати щодо гідрування демонструють тверді розчини зі структурою типу $CaCu_5$ (просторова група $P6/mmm$, символ Пірсона $hP6$), Th_2Ni_{17} (просторова група $P6_3/mmc$, символ Пірсона $hP38$) та кубічної фази

Лавеса MgCu_2 (просторова група $Fd-3m$, символ Пірсона $cF24$). Серії твердих розчинів на основі $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ демонструють високі значення кількостей абсорбованого водню та розрядної ємності. Максимальне значення кулонівської ефективності сягає 95 % для твердого розчину $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x-y}\text{Li}_x\text{Mg}_y$, $x = 0,6$ та $y = 0,8$, впродовж 50 циклів дослідження.

Розрахунок електронної структури сполуки LaMgSn показав, що електронна густина сконцентрована навколо пари атомів Mg та Sn , що характеризує слабку ковалентну взаємодію між ними (полікатионні $\{\text{La}\}^{\delta+}$, поліаніонні $\{\text{MgSn}\}^{\delta-}$ шари). Інтерметалічна сполука LaMgSn_2 демонструє більшу частку ковалентного зв'язку (зменшені міжатомні віддалі Sn-Sn , підвищена величина енергії між ними: $-i\text{COHP} = 1,918$ eV). Густина енергетичних станів на рівні Фермі для обох фаз вказує на домінуючий металічний тип зв'язку із невеликою часткою ковалентної взаємодії. Саме такий розподіл зарядів буде впливати на властивості, що пов'язані із анізотропією.

За результатами розрахунку функції локалізації електронної густини для твердих розчинів $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{M}_x$ ($M = \text{Li}, \text{Mg}$) встановлено більшу енергію зв'язку між атомами Zr та Mg ($-i\text{COHP} = 1,62$ eV), ніж між Zr та Li ($-i\text{COHP} = 0,414$ eV), що експериментально підтверджено на прикладі слабшої мобільності атомів у структурі твердого розчину. Під час інтеркаляції-деінтеркаляції магнію, в порівнянні з літієм, проявляються нижчі значення електрохімічних характеристик (кулонівська ефективність та питома ємність).

Фізичні властивості сполук $\text{RNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}$) показують, що Y -вмісна сполука демонструє парамагнетизм Паулі, а дві інші сполуки впорядковуються антиферомагнітно при 10,5 K та 4,4 K для Dy і Ho , відповідно. Розраховані за законом Кюри-Вайса парамагнітні температури становлять 22,8 K і 10,8 K для $\text{DyNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$ та $\text{HoNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$, відповідно, що вказує на домінуючий вплив феромагнітних обмінних взаємодій. Також ці сполуки характеризуються

сильним впливом кристалічного електричного поля. Основний антиферомагнітний стан характерний для сполук $GdPt_2Ga_3In$, $Gd_2Pt_3Ga_4In$ і $Tb_2Pt_3Ga_4In$. Експериментально отримані ефективні магнітні моменти для сполук $GdPt_2Ga_3In$ і $Gd_2Pt_3Ga_4In$ становлять $\mu_{\text{eff}} = 8,28$ та $8,10 \mu_B/Gd$, відповідно, що вказує на додаткову обмінну взаємодію $4f-5d$ електронів та стабільний стан окиснення $3+$ для атома гадолінію. Сполуки $Gd_2Pt_3Ga_4In$ і $Tb_2Pt_3Ga_4In$ впорядковуються антиферомагнітно при $15,8$ К та $26,0$ К, відповідно. На основі одержаних результатів щодо магнітної сприйнятливості фаз $GdPt_2Ga_3In$, $Gd_2Pt_3Ga_4In$ і $Tb_2Pt_3Ga_4In$ (антиферомагнетики, що описуються законом Кюрі-Вайса) проаналізовано особливості впливу складу сполук на магнітні властивості.

Новизна. У результаті виконаної роботи вперше досліджено взаємодію металічних компонентів у багатокомпонентних системах $RTIn_{1-x}M_x$ ($R = Y, Gd, Tb$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Ga$), $TbNiIn_{1-x}Ge_x$, $RNiIn_{1-x}Sb_x$ ($R = Y, Tb$), $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$) та споріднених; вперше визначено кристалічну структуру низки сполук та твердих розчинів методом порошку, монокристалу; встановлено межі існування твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук. Вперше синтезовано та встановлено кристалічну структуру нової тернарної сполуки $La_{3,65}Mg_{30}Sn_{1,10}$. Відкриття нового структурного типу $La_{3,65}Mg_{30}Sn_{1,10}$ методом монокристалу показало, що фаза є спорідненою до структурних типів $CaCu_5$, Th_2Ni_{17} , $Dy_{1,7}Ag_{8,12}Al_{9,18}$ та $Ce_{1,71}Mg_{17,58}$, однак сполука кристалізується у власному впорядкованому варіанті сполуки $Ce_{1,71}Mg_{17,58}$. Інтерметалід і тверді розчини $La_2Mg_{17-x}M_x$ проявляють здатність до оборотного гідрування/дегідрування. Легування стибієм та нікелем суттєво покращують гідрогенсорбційні характеристики. Встановлено, що тетрарні сполуки RNi_2Ga_3In ($R = Y, Gd-Tm$) кристалізуються у структурному типі $GdNi_2Ga_3In$, а сполуки RPt_2Ga_3In ($R = Y, Gd-Yb$) – у структурному типі $NdRh_2Sn_4$, сполуки $R_2Pt_3Ga_4In$ (R

= Y, Gd–Yb) мають структуру типу $Y_2Rh_3Sn_5$. Методами циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії показано, що корозійна стійкість і гідрогенсорбційні характеристики електроду на основі $GdFe_{2-x}Ni_x$ є кращими, ніж для нелегованого електроду на основі бінарної сполуки $GdFe_2$. Потенціо-динамічні поляризаційні криві легованих електродів демонструють зміщення потенціалу корозії у катодну область. Вперше встановлено механізми електрохімічної інтеркаляції атомів літію та натрію у структури твердих розчинів серій $GdFe_{2-x}M_x$, $GdMn_{2-x}M_x$. Внаслідок електрохімічних процесів утворюються аморфні фази, які можуть бути перспективними для модифікації поверхонь у гетерогенних каталізаторах.

Практична цінність. Систематичний аналіз взаємодії металів у багатокомпонентних системах та кристалічної структури інтерметалічних сполук, твердих розчинів дозволяє передбачити структуру сполук, фазовий склад сплавів у споріднених системах та спрогнозувати фізико-хімічні властивості індивідуальних сполук чи твердих розчинів на їхній основі. Кристалографічні дані є важливими для неорганічної хімії, кристалохімії та матеріалознавства. Результати роботи щодо кристалічної структури сполук входять до міжнародної наукової бази Pearson's Crystal Data, деякі з них депоновані в Кембриджський центр кристалографічних даних (Англія). Процеси заміщення атомів *p*-елемента на Li чи Mg супроводжуються утворенням Li- та Mg-вмісних бінарних сполук. Здатність до заміщення компонентів R_xM_y (*R* – рідкісноземельний метал, *M* – *p*-елемент) фаз на літій, що впливає на зменшення ємності електродних матеріалів, зростає у ряду: Mg–Al–Sn–Sb. Електродний матеріал на основі Zr_5Sn_3 демонструє ємність 160–140 мА·год/г у літій-іонному хімічному джерелі електричної енергії (ХДЕЕ) та в магній-іонному ХДЕЕ – 110-90 мА·год/г за рахунок слабшої дифузії Mg.

Інтерпретація результатів дослідження фізико-хімічних властивостей фаз у процесах гідрування, літіювання та магніювання є корисними при моделюванні та розробці нових високоенергоємних електродних матеріалів для металогідридних, літій-іонних чи магній-іонних хімічних джерел електричної енергії. Аналіз хімічного зв'язку та узагальнення інформації щодо електронної структури фаз дає можливість реально моделювати та оптимізувати фізико-хімічні властивості матеріалів.

Кількість публікацій. За матеріалами роботи опубліковано 34 статті у фахових виданнях (з них 11 індексуються у міжнародній наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science). Сумарний h-індекс авторів становить 5 (Scopus). Загальна кількість цитувань робіт авторів: 30 (Scopus).

Наукова робота на здобуття Премії Президента України подається вперше.

к.х.н., науковий співробітник

Львівського національного університету

імені Івана Франка

Василь КОРДАН

к.х.н., молодший науковий співробітник

Львівського національного університету

імені Івана Франка

Мирослава ГОРЯЧА

ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ

за роботою “Тверді розчини на основі інтерметалідів як спосіб оптимізації властивостей: розробка нових електродних і магнітних матеріалів” авторів наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Кордана Василя Михайловича та молодшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Горячої Мирослави Миронівни для участі в конкурсі на здобуття премії Президента України для молодих вчених.

1. Hydrogenation and structural properties of $\text{Mg}_{100-2x}\text{Li}_x\text{Al}_x$ ($x=12$) limited solid solution. V. Pavlyuk, W. Ciesielski, N. Pavlyuk, D. Kulawik, G. Kowalczyk, A. Balińska, M. Szyrej, B. Rozdzyńska-Kielbik, A. Folentarska, **V. Kordan**. *Mater. Chem. Phys.* 2019, 223, 503–511.
2. Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr_5Sn_3 . A. Balińska, **V. Kordan**, R. Misztal, V. Pavlyuk. *J. Solid State Electrochem.* 2015, 19(8), 2481–2490.
3. Electrochemical hydrogenation of $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ solid solution phase. V. Pavlyuk, W. Ciesielski, N. Pavlyuk, D. Kulawik, M. Szyrej, B. Rozdzyńska-Kielbik, **V. Kordan**. *Ionics*. 2019, 25(6), 2701–2709.
4. The Lutetium-rich Indide $\text{Lu}_{13}\text{Ni}_6\text{In}$. Y.V. Galadzhun, R.-D. Hoffmann, L. Heletta, **M. Horiacha**, R. Pöttgen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018, 644(22), 1513–1518.
5. Lithiation and magnesianation of $R_5\text{Sn}_3$ ($R = Y$ and Gd) alloys. G. Kowalczyk, **V. Kordan**, A. Stetskiv, V. Pavlyuk. *Intermetallics*. 2016, 70, 53–60.
6. Electrochemical hydrogenation, lithiation and sodiation of the $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$ and $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$ intermetallics. N. O. Chorna, **V. M. Kordan**, A. M. Mykhailevych, O. Ya. Zelinska, A. V. Zelinskiy, K. Kluziak, R. Ya. Serkiz, V. V. Pavlyuk. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021, 2, 139–149.
7. Synthesis, crystal structure and physical properties of the $\text{TbCo}_{4.5}\text{Si}_x\text{Li}_{0.5-x}$ solid solution. I. Stetskiv, **V. Kordan**, I. Tarasiuk, V. Pavlyuk. *Phys. Chem. Solid St.* 2021, 22(3), 577–584.
8. Електрохімічне літування магнію та олова. **В. Кордан**, В. Павлюк, О. Зелінська. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2016, 57(1), 148–154.
9. Electrochemical lithiation of the Ti_5M_3 , Ti_3M and Zr_3M ($M = \text{Sn}, \text{Sb}$) binary intermetallics. **V. Kordan**, O. Zelinska, V. Pavlyuk, I. Oshchapovsky, R. Serkiz. *Chem. Met. Alloys*. 2016, 9(1/2), 84–91.

10. Structural peculiarities and electrochemical properties of R_5M_3 ($R = \text{La, Gd}$; $M = \text{Ge, Sn}$) doped by lithium. A. Stetskiv, **V. Kordan**, I. Tarasiuk, O. Zelinska, V. Pavlyuk. *Chem. Met. Alloys*. 2014, 7(1/2), 106-111
11. Electrochemical hydrogenation of $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Mg, Sn}$) phases. **V. Kordan**, O. Zelinska, V. Pavlyuk, V. Nytko, R. Serkiz. *Chem. Met. Alloys*. 2016, 9(3/4), 153–157.
12. Influence of doping elements on the electrochemical hydrogenation efficiency of $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ -based phases. **V. Kordan**, V. Nytko, G. Kovalczyk, A. Balinska, O. Zelinska, R. Serkiz, V. Pavlyuk. *Chem. Met. Alloys*. 2017, 10(1/2), 61–68.
13. Decarbonisation of the $\text{Ce}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{1.77}$ compound upon lithiation. M. Hembara, **V. Kordan**, V. Pavlyuk, B. Kotur. *Chem. Met. Alloys*, 2017, 10(1/2), 45–49.
14. Реакції включення, розкладу та заміщення під час електрохімічної інтеркаляції літію у структури сполук Tb_5Sn_3 та Tb_5Sb_3 . **В. Кордан**, О. Зелінська, В. Павлюк. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2017, 58(1), 108–116.
15. Тверді розчини на основі LaSn_3 як нові електродні матеріали для літій-іонних хімічних джерел електричної енергії. **В. Кордан**, О. Зелінська, І. Тарасюк, Р. Серкіз, В. Павлюк. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2018, 59(1), 115–122.
16. 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, 11(1/2), 27–33.
17. Особливості електрохімічного літування бінарних інтерметалідів систем $\{\text{Ti, V}\}-\text{Al}$. **В. Кордан**, О. Жишкович, О. Зелінська, І. Тарасюк, В. Павлюк, Р. Серкіз *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2019, 60(1), 127–139.
18. Electrochemical lithiation of CeNiC_2 compound. **V. Kordan**, M. Hembara, V. Pavlyuk, B. Kotur. *Chem. Met. Alloys*. 2019, 12(1/2), 9–15.
19. Electrochemical hydrogenation of solid solutions based on the intermetallic compound SmNi_5 . **V. Kordan**, I. Tarasiuk, I. Stetskiv, R. Serkiz, V. Pavlyuk. *Chem. Met. Alloys*. 2019, 12(3/4), 77–87.
20. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Mg-Ti-Sn при $400\text{ }^\circ\text{C}$. **В. Кордан**, О. Зелінська, І. Тарасюк, А. Зелінський, Р. Серкіз, В. Павлюк. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2020, 61(1), 22–35.
21. Неперервний ряд твердих розчинів $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{Co}_x$, $0 \leq x \leq 17$. Структурні та електрохімічні характеристики сплавів. **В. Кордан**, В. Нитка, І. Тарасюк, О. Зелінська, Р. Серкіз, В. Павлюк. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2020, 61(1), 80–92.
22. Електрохімічне делітування бінарних LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 та легованих бором фаз. **В. Кордан**, В. Мілашос, І. Тарасюк, Г. Дмитрів, В. Павлюк. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2021, 62, 77–87.

23. Synthesis, crystal structure, and electrochemical hydrogenation of the $\text{La}_2\text{Mg}_{17-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Ni}, \text{Sn}, \text{Sb}$) solid solutions. **V. Kordan**, V. Nytko, I. Tarasiuk, O. Zelinska, V. Pavlyuk. *Eur. J. Chem.* 2021, 12(2), 197–203.
24. Gallium-Indium Ordering in the Complex $[\text{Ni}_2\text{Ga}_3\text{In}]$ Network of $\text{GdNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$. Ya.V. Galadzhun, **M.M. Horiacha**, G.P. Nychporuk, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen, V.I. Zaremba. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016, 642 (16), 896–901.
25. Gallium-Indium Ordering in $\text{REPt}_2\text{Ga}_3\text{In}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd-Yb}$) Phases with NdRh_2Sn_4 Type Structure. **M. Horiacha**, V. Zaremba, F. Stegemann, R. Pöttgen. *Monatsh. Chem.* 2019, 150, 1409-1415.
26. Системи $\text{GdTIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$; $M = \text{Al}, \text{Ga}$; $0 < x < 1$). **М. Горяча**, Л. Зінько, Г. Ничипорук, Р. Серкіз, В.Заремба. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2017, 58, 77–85.
27. Взаємодія компонентів у системах $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$). **М. Горяча**, Н. Рініло, Г. Ничипорук, Р. Серкіз, Р. Пьоттген, В. Заремба. *Укр. хім. журн.* 2018, 84(11), 31–37.
28. Quaternary intermetallics $\text{RE}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}$) – Intergrowth structures of NdRh_2Sn_4 and TiNiSi related slabs. **M. Horiacha**, M. K. Reimann, J. Kösters, V. Zaremba, R. Pöttgen. *Z. Kristallogr.* 2020, 235, 117-125.
29. The solid solution $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$. **M. Horiacha**, G. Nychporuk, R. Pöttgen, V. Zaremba. *Z. Naturforsch B.* 2022, 77(2-3), 111-116.
30. Системи $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sb}$). М. Горяча, І. Савчук, Г. Ничипорук, Р. Серкіз, В. Заремба. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2018, 59, 67–75.
31. Кристалічні структури фаз системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$. **М. Горяча**, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба *Праці НТШ. Хім. Науки.* 2019, LVI, 122 – 129.
32. Системи $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Sb}$; $0 < x < 1$). **М. Горяча**, Б. Галятовський, С. Горяча, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2020, 61(1), 52–62.
33. Crystal structure of the $\text{YNi}_{0.83}\text{Ga}_{1.17}$ and $\text{YNiIn}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}$ compounds. **M. Horiacha**, G. Nychporuk, R. Pöttgen, V. Zaremba. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2020, LX, 68–74.
34. Дослідження систем $\text{RNiIn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}$). **М. Горяча**, Г. Ничипорук, І. Савчук, П. Демченко, В. Заремба. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2019, 60(1), 73–81.