

УДК 546.3+548.3+544.653

## ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ЛІТУВАННЯ БІНАРНИХ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СИСТЕМ {Ti, V}-Al

**В. Кордан<sup>1\*</sup>, О. Жишкович<sup>1</sup>, О. Зелінська<sup>1</sup>, І. Тарасюк<sup>1</sup>,  
В. Павлюк<sup>1</sup>, Р. Серкіз<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: kordan50@gmail.com

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та електрохімічної інтеркаляції досліджено процес електрохімічного літування окремих Al-вмісних інтерметалідів титану та ванадію, а саме  $Ti_3Al$ ,  $TiAl_3$ ,  $TiAl$ ,  $VA_3$ ,  $Al$ ,  $Al_{1-x}V_x$ . Під час електрохімічного літування усіх сполук спочатку простежували утворення твердих розчинів включення, а згодом – утворення тернарних фаз, у структурах яких атоми літію частково заміщають атоми алюмінію. Таке заміщення приводить до збільшення параметрів елементарних комірок досліджених фаз та утворення проміжних фаз літію з алюмінієм, зокрема  $LiAl_3$  (структурний тип  $AuCu_3$ ),  $LiAl$  (структурний тип  $NaTi$ ),  $Li_3Al_2$  та  $Li_9Al_4$ , що кристалізуються у власних структурних типах. Найбільшу кількість мобільного літію демонструє електрод на основі  $Li_{x+y}Ti_3Al_{1-y}$  ( $x+y = 0,15$  або 3,75 ат. % Li). Після інтеркаляції літію простежується збільшення пористості поверхні та часткова аморфізація матеріалів анода, що проявляється у значному розширенні профілю дифракційних піків та появі аморфних гало на дифрактограмах.

*Ключові слова:* інтерметалід, тверді розчини включення та заміщення, електрохімічне літування, літій-іонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.127>

### 1. Вступ

Інтерметаліди на основі легких компонентів (таких як алюміній, ванадій та титан), крім застосування у сферах конструкційних матеріалів, можна застосовувати у сферах акумуляції чи перетворення енергії. Науковці [1–4] отримали цікаві результати щодо використання електродних матеріалів на основі літію та алюмінію в літій-іонних хімічних джерелах електричної енергії, однак теоретично розраховані значення питомих ємностей цих матеріалів суттєво вищі за реальні, що пов'язано із невеликою дифузійною швидкістю на поверхні та в об'ємі зразків. Інтерметалічні сполуки також можна використовувати як електродні матеріали в літій-іонних та металогідридних акумуляторах. Часто електродні матеріали на основі інтерметалідів у літій-іонних акумуляторах піддаються структурним змінам через деформації під час інтеркаляції літію [5, 6]. Тому головні вимоги до електродних матеріалів – це наявність тетраедричних

та октаедричних пустот, достатніх для оборотного процесу інтеркаляції–деінтеркаляції, збереженням кристалічної структури вихідного матеріалу та його велика сорбційна ємність. Не менш важливою є інертність електродів стосовно електроліту під час пропускання електричного струму, тобто відсутність побічних реакцій на поверхні електрода чи його пасивація [5].

Інтерметалічні сполуки, що кристалізуються в гексагональній структурі типу  $Mn_5Si_3$ , містять доступні для інтеркаляції літію октаедричні пустоти (2b). Унаслідок включення атомів Li у ці пустоти утворюється надструктура типу  $Hf_5CuSn_3$  [7–11]. Утворення Li-вмісних фаз є досить характерним явищем у літуванні сплавів, що містять s- чи p-елемент, наприклад,  $Li_{17}Sn_4$  (СТ  $Li_{17}Pb_4$ , ПГ  $F\bar{4}3m$ ) чи  $Li_3Mg_5$  (власний СТ, ПГ  $I4/mmm$ ) [12, 13]. Під час інтекаляції літію у структуру Sb-вмісних сплавів, крім твердих розчинів заміщення на основі вихідної сполуки, утворюються проміжні фази літію та стибію, зокрема,  $Li_2Sb$  (СТ  $Mg_2Ga$ , ПГ  $P\bar{6}2c$ ),  $\alpha$ - $Li_3Sb$  (СТ  $BiF_3$ , ПГ  $Fm\bar{3}m$ ) та  $\beta$ - $Li_3Sb$  (СТ  $Na_3As$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ) [14, 15]. Виявлено, що легування стибієм суттєво погіршує питому розрядну ємність електродів. Тернарні фази  $LaSn_{3-x}Sb_x$  та  $LaSn_{3-x-y}Mg_xSb_y$  характеризуються меншими ємностями (18 та 40 мА·год/г) порівняно з бінарною фазою  $LaSn_3$  (81 мА·год/г) та її магнійвмісною похідною  $LaSn_{3-x}Mg_x$  (92 мА·год/г). Причина цьому – велика різниця значень електронегативності між атомами стибію та літію, внаслідок чого активніше відбувається взаємодія атомів літію з атомами стибію, що знаходяться в структурі сполук [16]. Тому для пошуку електродних матеріалів потрібно вибирати легуючі компоненти з незначною різницею значень електронегативності порівняно з літієм, тоді частка побічних продуктів буде меншою, що позитивно вплине на ефективність літування електродного матеріалу. Такими компонентами є магній, алюміній чи станум. Цікавими для інтеркаляції літію є також структури з великими та розгалуженими каналами.

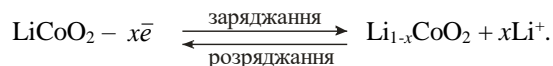
Мета дослідження – визначити механізм інтеркаляції літію в пустоти металічного алюмінію, легованого ванадієм алюмінію, та бінарних сполук  $TiAl_3$ ,  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$  та  $VAI_3$ ; проаналізувати фазовий склад електродних матеріалів до та після літування. Мотивація вибору саме таких фаз – належність до структур з великими октаедричними чи тетраедричними пустотами. І, хоча бінарний інтерметалід  $Ti_3Al$  характеризується щільним укладанням атомів (СТ  $Mg_3Cd$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ), вже є напрацювання, наприклад, для ізоструктурної фази  $Ti_3Sn$  [14, 17], що вона може включати до 0,1 Li/ф.о.

## 2. Методика експерименту

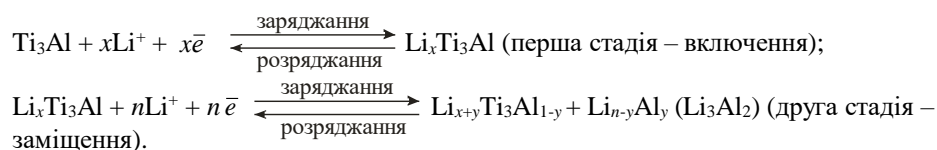
Для дослідження синтезували сплави складу  $Ti_{25}Al_{75}$ ,  $Ti_{50}Al_{50}$ ,  $Ti_{75}Al_{25}$ ,  $V_2Al_{98}$  та  $V_{25}Al_{75}$  в електродуговій печі в атмосфері чистого аргону. Чистота металів для синтезу становила 99,99 мас. % основного компонента. Для гомогенізації зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах протягом місяця при 600 °С, гартування проводили у холодній воді, не розбиваючи ампули. Рентгенівський масив даних одержали на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0М ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , крок сканування –  $0,025^\circ$ ). Фазовий аналіз зразків анодних матеріалів до та після електрохімічного літування проводили з використанням програми PowderCell [18]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [19], оскільки критерієм утворення твердих розчинів під час електрохімічних процесів є зміна об'ємів елементарних комірок фаз.

Електрохімічне літування проводили в двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ) “Swagelok-cell”. Літій кобальтат  $\text{LiCoO}_2$  зі шаруватою структурою (СТ  $\text{NaFeO}_2$ , ПГ  $R\bar{3}m$ ), змочений електролітом (1 М розчин літій гексафлюорофосфату  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  у суміші апротонних розчинників етиленкарбонату та диметилкарбонату 1:1) та спресований у таблетку з площею поперечного перерізу  $1 \text{ cm}^2$ , виконував роль катодного матеріалу (за процесів розряду). Синтезовані сплави масою 0,2–0,3 г, подрібнені, перетерті в порошок, змочені електролітом та спресовані в таблетку, виконували роль анодних матеріалів (також за процесів розряду). Як сепаратор, використали пресовану целюлозу. Процес заряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густин струму  $0,5\text{--}1,5 \text{ mA/cm}^2$ , розрядження – при  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  протягом 50 циклів заряджання–розрядження. Усі електрохімічні дослідження проводили на двоканальному гальваностаті MTech G410-2 [20]. Після завершення електрохімічних вимірювань заряджені до насичення літій зразки електродних матеріалів виймали з моделі ХДЕЕ, змішували з індиферентним маслом та оперативно отримували рентгенівський масив даних. Паралельно, до та після електрохімічної інтеркаляції літію, їх досліджували методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

При пропусканні електричного струму (заряджання акумулятора) на електроді на основі  $\text{LiCoO}_2$  відбувається переміщення і вивільнення невеликої частини атомів  $\text{Li}$  з каналів структури. Подальша їхня іонізація та рух у напрямку до протилежного електрода відбувається за схемою (після деінтеркаляції літію зі структури параметри елементарної комірки  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  дещо зменшуються, проте за зворотного процесу повертаються у вихідне значення) [5]:



Для досліджених зразків процес інтеркаляції охоплює дві стадії: включення літію в порожнечі структури та часткове заміщення атомів алюмінію на атоми літію. Наприклад, для фази  $\text{Ti}_3\text{Al}$  електрохімічні процеси, що відбуваються на електроді, такі:



### 3. Результати експерименту та їх обговорення

Фазовий склад синтезованих сплавів і параметри елементарних комірок виявлених фаз до та після електрохімічного включення літію наведено у таблиці. Закономірно, що об'єми елементарних комірок фаз після літування збільшуються, адже утворюються тверді розчини включення атомів  $\text{Li}$  у порожнечі їхніх структур або тверді розчини заміщення атомів меншого розміру  $\text{Al}$  ( $r_{\text{Al}} = 1,43 \text{ \AA}$ ) атомами більшого розміру  $\text{Li}$  ( $r_{\text{Li}} = 1,52 \text{ \AA}$ ). Для усіх фаз, крім  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , характерним є утворення твердих розчинів включення невеликої протяжності та твердих розчинів заміщення набагато більшої протяжності, а також утворення побічних фаз різного складу  $\text{Li}_x\text{Al}_y$ . Для дослідження способу утворення бінарних сполук  $\text{Li}_x\text{Al}_y$  під час електрохімічної

інтеркаляції провели експеримент з чистим алюмінієм та твердим розчином на його основі з ванадієм. Чистий алюміній оборотно включає дещо більше літію – 1,1 ат. %, тоді як, згідно з діаграмою, розчинність літію в алюмінії може сягати 16–17 ат. % [21]. Вважаємо, що через слабку дифузію в об'ємі твердої фази неможливо досягти такого значення за умов експерименту. Теоретична питома ємність алюмінію за переходу в  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  у цих умовах сягає 2 235 мА·год/г. Дифрактограму зразка на основі алюмінію до та після літування наведено на рис. 1в.

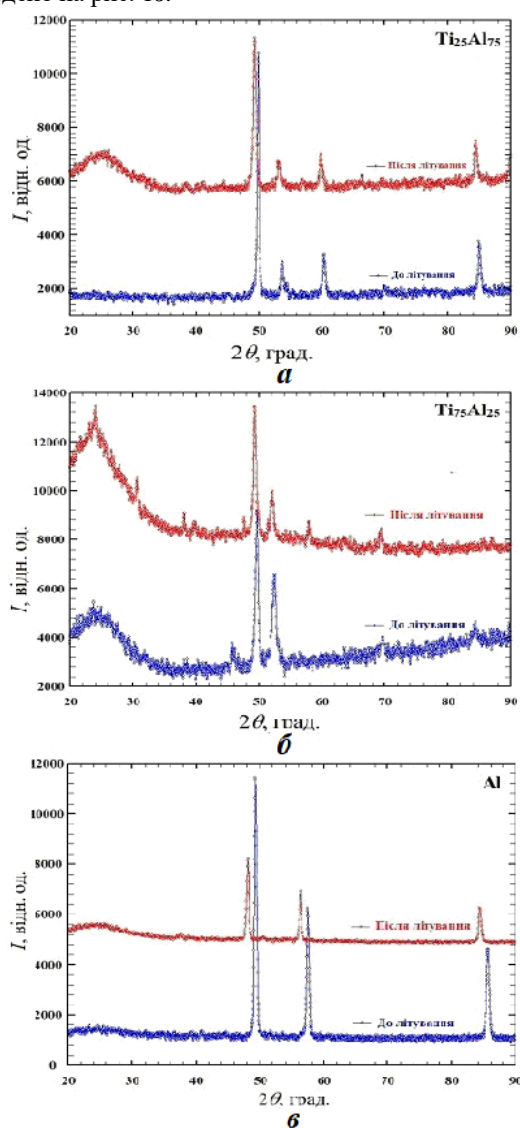


Рис. 1. Дифрактограми зразків  $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$  (а),  $\text{Ti}_{25}\text{Al}_{75}$  (б), Al (в) до та після електрохімічного літування  
Fig. 1. X-ray powder patterns of the samples  $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$  (a),  $\text{Ti}_{25}\text{Al}_{75}$  (b), Al (c) before and after electrochemical lithiation

Згідно з діаграмою стану системи Al–V [22], за 600 °C розчинність ванадію в алюмінії не перевищує 1–2 ат. %. З цих міркувань синтезовано сплав складу  $V_2Al_{98}$ . Цікаво, що рентгенофазовий аналіз цього зразка після відпалу підтвердив утворення твердого розчину  $Al_{1-x}V_x$  (СТ Cu, ПГ  $Fm\bar{3}m$ ) та слідові кількості  $VAl_3$  (СТ  $TiAl_3$ , ПГ  $I4/mmm$ ), хоча згідно з діаграмою стану твердий розчин має бути у рівновазі з бінарною фазою  $V_2Al_{21}$ . Можливо сполука  $VAl_3$  стабілізується мікрокількістю домішки і тому не розкладається під час охолодження, а присутня в зразку за 600 °C.

Схоже, на дифрактограмі сплаву  $V_{25}Al_{75}$  наявні дифракційні піки фази  $\alpha-V_3Al$  (СТ  $Cr_3Si$ , ПГ  $Pm\bar{3}n$ ), яка, можливо, стабілізувалася домішкою та в процесі відпалу не розкладалася. Фази зі структурою типу  $Cr_3Si$  не мають здатності до оборотного літування, тому що у результаті літування утворюються тверді розчини заміщення, положення атомів *p*-елемента (наприклад, Al), у структурі яких займає статистична суміш з атомів Al та Li [14]. Згідно з рентгенофазовим аналізом, основною фазою до літування у сплав  $V_{25}Al_{75}$  є  $VAl_3$  (СТ  $TiAl_3$ , ПГ  $I4/mmm$ ), а після електрохімічного літування – твердий розчин заміщення  $V_3Al_{1-x}Li_x$  з більшими параметрами елементарної комірки (відносно збільшення об'єму  $\Delta V/V = 1\%$ ). На зарядних кривих відповідного ХДЕЕ присутні два плато, які характеризують дві послідовні реакції – включення та заміщення (рис. 2). Оборотна кількість літію невелика – 0,057 Li/ф.о. (1,43 ат. % Li). Аналогічно реалізується механізм електрохімічного літування фази  $TiAl_3$ , що кристалізується у власному структурному типі. Дифрактограми вихідного зразка та після 50-ти циклів літування–делітування наведено на рис. 1а. У цьому випадку, ймовірно, за більших параметрів елементарної комірки отримуємо кращу дифузію літію у структурі, підтвердженням чому є значення оборотної кількості літію – 0,062 Li/ф.о. (1,55 ат. % Li) [23].

Рентгенофазовий аналіз сплаву  $Ti_{75}Al_{25}$  (див. таблицю) підтвердив утворення очікуваної бінарної фази  $Ti_3Al$  (СТ  $Mg_3Cd$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ) з невеликою кількістю домішки  $\alpha-Ti$  (СТ Mg, ПГ  $P6_3/mmc$ ). Під час електрохімічного літування зразка простежували проходження двох процесів, підтвердженням чого слугували два плато на зарядних та розрядних кривих: I – включення атомів Li в октаедричні пустоти з чотирьох атомів Ti та двох атомів Al з утворенням  $[LiTi_4Al_2]$ , та II – часткове заміщення атомів Al на атоми Li з утворенням фази, склад якої можна зобразити як  $Li_{x+y}Ti_3Al_{1-y}$ . У цьому випадку, на відміну попередніх, протяжність твердого розчину включення є досить великою – оборотна кількість літію за деінтеркаляції сягає 0,15 Li/ф.о., що є значною величиною для щільно упакованої структури. Це значення є сумою кількості літію, що вийшла з октаедричних пустот структури  $Li_{x+y}Ti_3Al_{1-y}$ , та бінарних фаз  $Li_3Al_2$ ,  $Li_9Al_4$ . Ймовірно кристалічну структуру тернарної фази  $Li_{x+y}Ti_3Al_{1-y}$  зображено на рис. 4. Після електрохімічного включення атомів Li на дифрактограмі зразка, крім двох вихідних фаз  $Ti_3Al$  і  $\alpha-Ti$ , додатково присутні рефлекси нової фази  $Li_3Al_2$  та невідомої фази (рис. 1, б). Внаслідок електрохімічних процесів відбувається значна аморфізація зразка та розширення профілю рентгеновських піків. Відносно збільшення об'єму основної фази становить  $\Delta V/V = 2,13\%$  [25].

У результаті фазового аналізу сплаву складу  $Ti_{50}Al_{50}$ , крім очікуваної фази  $TiAl$  (СТ CuAl, ПГ  $P4/mmm$ ), яка характеризується значною областю гомогенності, виявлено слідові кількості  $TiAl_3$ . Розрахунки, проведені за результатами електрохімічного літування, показали, що максимальна кількість літію при деінтеркаляції становила 0,025 Li/ф.о.

Фазовий склад зразків і параметри елементарної комірки виявлених фаз  
Phase composition of the samples and lattice parameters of the observed phases

Зразок	Параметри елементарної комірки виявлених фаз		
	до літування	після літування	$\Delta V/V$ , %
Al	<b>Al</b> $a = 4,0374(2) \text{ \AA}$ , $V = 65,81(1) \text{ \AA}^3$	<b>Al<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub></b> $a = 4,0413(3) \text{ \AA}$ , $V = 66,00(1) \text{ \AA}^3$ ; <b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>*</b> $a = 4,5160(8) \text{ \AA}$ , $c = 14,239(9) \text{ \AA}$ , $V = 251,4(1) \text{ \AA}^3$ ; <b>LiAl<sub>3</sub>*</b> $a = 4,0222(4) \text{ \AA}$ , $V = 65,07(2) \text{ \AA}^3$	0,29
Al <sub>98</sub> V <sub>2</sub>	<b>Al<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub></b> $a = 4,027(1) \text{ \AA}$ , $V = 65,32(6) \text{ \AA}^3$ ; <b>VAl<sub>3</sub>*</b> $a = 3,7727(7) \text{ \AA}$ , $c = 8,271(3) \text{ \AA}$ , $V = 117,74(5) \text{ \AA}^3$	<b>Al<sub>1-x-y</sub>V<sub>x</sub>Li<sub>y</sub></b> $a = 4,031(1) \text{ \AA}$ , $V = 65,51(5) \text{ \AA}^3$ ; <b>VAl<sub>3-x</sub>Li<sub>x</sub>*</b> $a = 3,7792(9) \text{ \AA}$ , $c = 8,295(3) \text{ \AA}$ , $V = 118,48(6) \text{ \AA}^3$ ; <b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>*</b> $a = 4,516(1) \text{ \AA}$ , $c = 14,22(2) \text{ \AA}$ , $V = 251,2(2) \text{ \AA}^3$	0,29 0,63
Ti <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	<b>TiAl<sub>3</sub></b> $a = 3,8466(4) \text{ \AA}$ , $c = 8,578(1) \text{ \AA}$ , $V = 126,93(3) \text{ \AA}^3$	<b>TiAl<sub>3-x</sub>Li<sub>x</sub></b> $a = 3,8499(7) \text{ \AA}$ , $c = 8,591(3) \text{ \AA}$ , $V = 127,34(5) \text{ \AA}^3$ ; <b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>*</b> $a = 4,5228(7) \text{ \AA}$ , $c = 14,236(8) \text{ \AA}$ , $V = 252,2(1) \text{ \AA}^3$ ; <b>LiAl<sub>3</sub>*</b> $a = 4,0222(6) \text{ \AA}$ , $V = 65,07(3) \text{ \AA}^3$	0,32
V <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	<b>VAl<sub>3</sub></b> $a = 3,7594(3) \text{ \AA}$ , $c = 8,257(1) \text{ \AA}$ , $V = 116,71(2) \text{ \AA}^3$ ; <b>(V<sub>3</sub>Al)*</b> $a = 4,8396(8) \text{ \AA}$ , $V = 113,35(5) \text{ \AA}^3$	<b>VAl<sub>3-x</sub>Li<sub>x</sub></b> $a = 3,7750(3) \text{ \AA}$ , $c = 8,272(1) \text{ \AA}$ , $V = 117,89(2) \text{ \AA}^3$ <b>(V<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)*</b> $a = 4,8472(8) \text{ \AA}$ , $V = 113,88(5) \text{ \AA}^3$ ; <b>LiAl<sub>3</sub>*</b> $a = 4,0224(4) \text{ \AA}$ , $V = 65,08(2) \text{ \AA}^3$ ; <b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>*</b> $a = 4,5148(5) \text{ \AA}$ , $c = 14,257(3) \text{ \AA}$ , $V = 251,69(6) \text{ \AA}^3$	1,01 0,47
Ti <sub>50</sub> Al <sub>50</sub>	<b>TiAl</b> $a = 3,1874(2) \text{ \AA}$ , $c = 3,9568(2) \text{ \AA}$ , $V = 40,199(8) \text{ \AA}^3$ ; <b>TiAl<sub>3</sub>*</b> $a = 3,8215(2) \text{ \AA}$ , $c = 8,588(1) \text{ \AA}$ , $V = 125,42(2) \text{ \AA}^3$ ;	<b>TiAl<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub></b> $a = 3,1986(5) \text{ \AA}$ , $c = 3,9629(6) \text{ \AA}$ , $V = 40,54(1) \text{ \AA}^3$ ; <b>TiAl<sub>3-x</sub>Li<sub>x</sub>*</b> $a = 3,8375(3) \text{ \AA}$ , $c = 8,607(1) \text{ \AA}$ , $V = 126,76(3) \text{ \AA}^3$ ; <b>LiAl<sub>3</sub>*</b> $a = 4,0101(3) \text{ \AA}$ , $V = 64,48(2) \text{ \AA}^3$ ; <b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>*</b> $a = 4,5085(3) \text{ \AA}$ , $c = 14,171(4) \text{ \AA}$ , $V = 249,46(6) \text{ \AA}^3$ ; <b>Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>*</b> $a = 18,86(3) \text{ \AA}$ , $b = 4,500(5) \text{ \AA}$ , $c = 5,416(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 105,3(1)^\circ$ , $V = 443,4(6) \text{ \AA}^3$	0,85 1,07
Ti <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>	<b>Ti<sub>3</sub>Al</b> $a = 5,7549(3) \text{ \AA}$ , $c = 4,6011(4) \text{ \AA}$ , $V = 131,96(2) \text{ \AA}^3$ ; <b><math>\alpha</math>-Ti</b> $a = 2,9363(5) \text{ \AA}$ , $c = 4,689(1) \text{ \AA}$ , $V = 35,01(1) \text{ \AA}^3$	<b>Li<sub>x-y</sub>Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-y</sub></b> $a = 5,7959(8) \text{ \AA}$ , $c = 4,632(1) \text{ \AA}$ , $V = 134,77(4) \text{ \AA}^3$ ; <b><math>\alpha</math>-Ti</b> $a = 2,9456(7) \text{ \AA}$ , $c = 4,701(2) \text{ \AA}$ , $V = 35,32(2) \text{ \AA}^3$ <b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>*</b> $a = 4,4603(8) \text{ \AA}$ , $c = 14,199(3) \text{ \AA}$ , $V = 244,65(9) \text{ \AA}^3$ ; <b>невідомі фази*</b>	2,13 0,86

\*Слідові кількості фази.

У кожному випадку підтвердженням утворення статистичної суміші (Li,Al) у структурах вихідних сполук після літування є утворення бінарних фаз  $\text{LiAl}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  як результату взаємодії вивільнених атомів Al з атомами Li [24]. Склад цих бінарних фаз, очевидно, залежить від умов експерименту та локальної концентрації іонів чи атомів літію на поверхні та в об'ємі зразка.

Усі досліджені сплави як електродні матеріали характеризуються зламами на зарядних та розрядних кривих (рис. 2, 3). Також упродовж перших циклів (до 10-го) простежуємо проходження активаційних процесів на поверхні та в об'ємі зразків, що відображено у багатьох зламах та стрибках потенціалу на зарядних кривих в інтервалі 2,0–3,5 В.

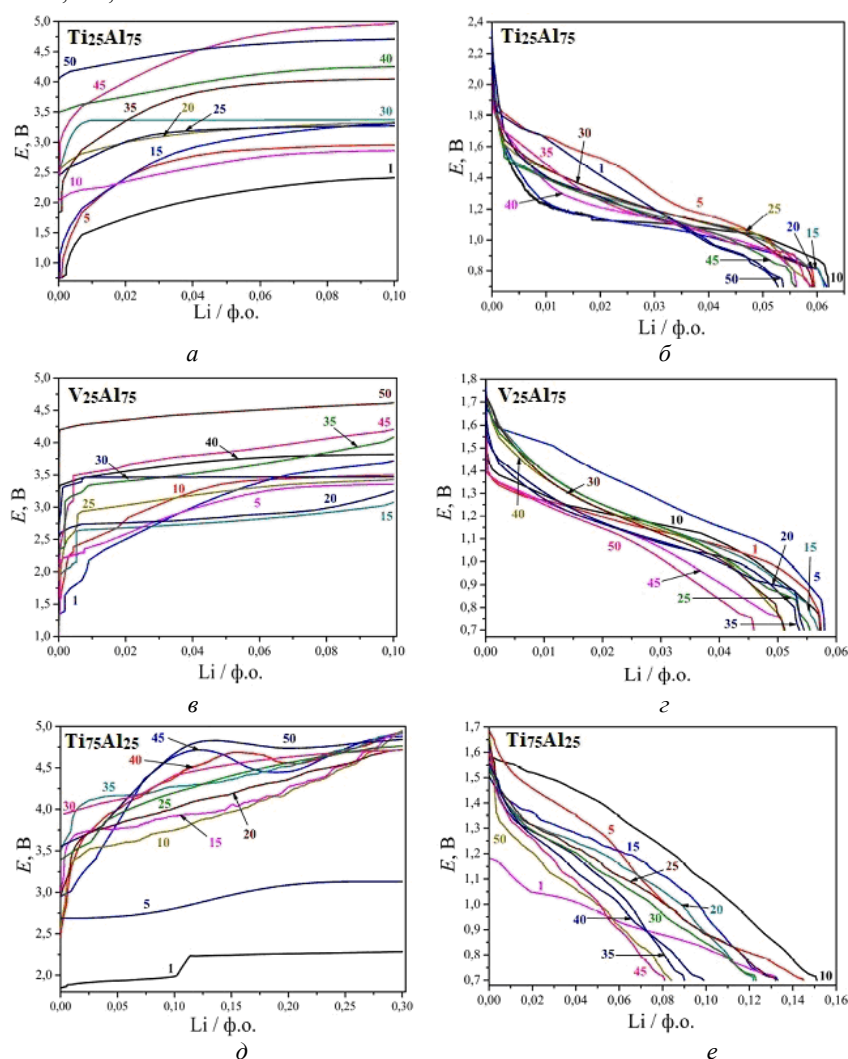


Рис. 2. Зарядні (а, в, д) та розрядні (б, з, е) криві для прототипів ХДЕЕ на основі сплавів  $\text{Ti}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\text{V}_{25}\text{Al}_{75}$  та  $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$   
 Fig. 2. Charge (a, v, d) and discharge (b, z, e) curves for prototypes of the batteries on the basis of the alloys  $\text{Ti}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\text{V}_{25}\text{Al}_{75}$  and  $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$

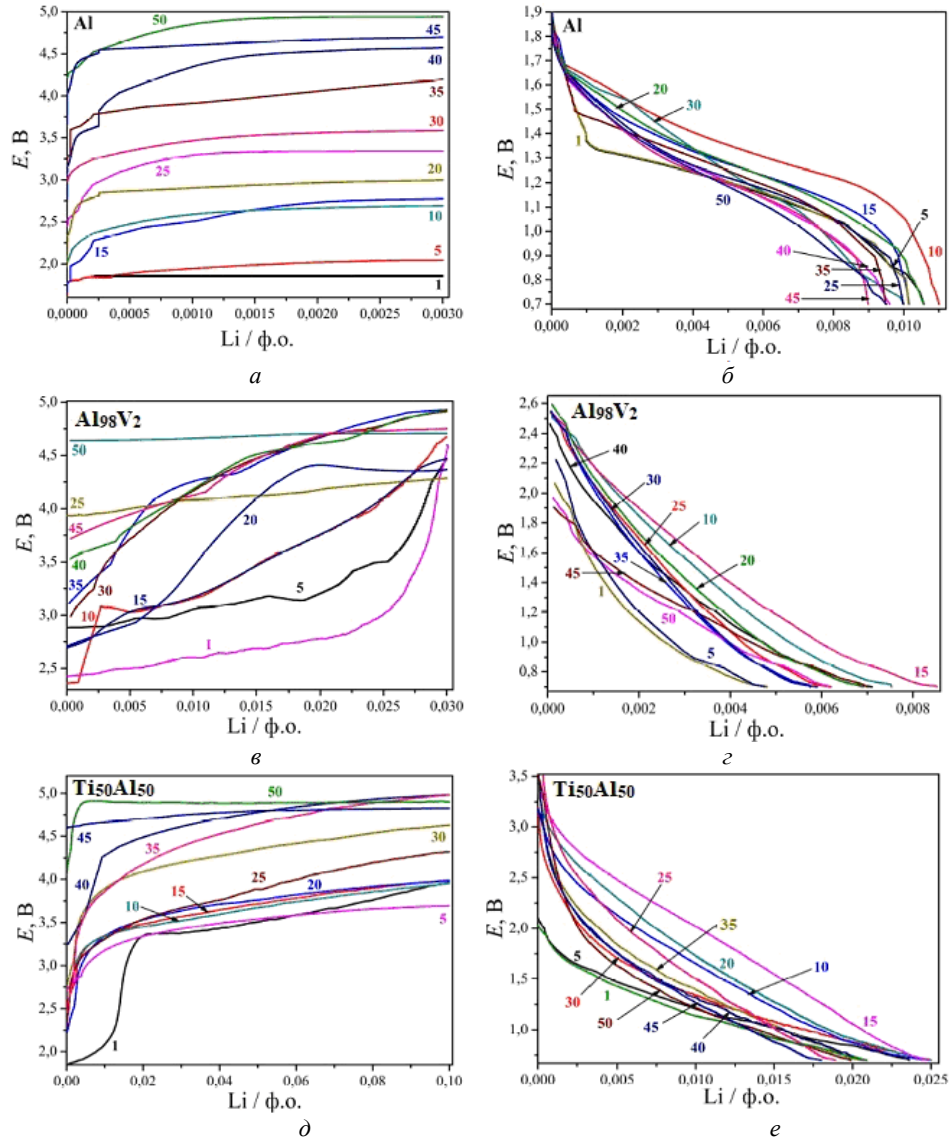


Рис. 3. Зарядні (а, в, д) та розрядні (б, з, е) криві для прототипів ХДЕЕ на основі зразків Al,  $\text{Al}_{98}\text{V}_2$  та  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$   
Fig. 3. Charge (a, в, д) and discharge (б, з, е) curves for prototypes of the batteries on the basis of the samples Al,  $\text{Al}_{98}\text{V}_2$  and  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$

Процес літування відбувається у кілька послідовних етапів: включення атомів Li в порожнечу структури та подальше часткове заміщення атомів Al на атоми Li, причому тривалість кожного з етапів для різних зразків є різною. Цікаві процеси помічаємо під час літування зразків  $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$  (рис. 2, д),  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  (рис. 3, д),  $\text{V}_2\text{Al}_{98}$  (рис. 3, в). На зарядних кривих, починаючи з 35-го циклу для зразка  $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$  та з 10-го циклу для



зразків  $Ti_{50}Al_{50}$  та  $V_2Al_{98}$ , простежується поява пологого “гало” (зростання потенціалу та поступове спадання до прямолінійного плато), що свідчить про мікрокристалізацію нової фази чи інтерфази. Такий ефект проявляється внаслідок складного процесу інтеркаляції літію (реакцій включення та заміщення зі значною зміною кристалічної структури), що полягає у деформації вихідної структури, частковому її розкладі та кристалізації інших фаз на поверхні зерен. Уважаємо, що кристалізація пояснює утворення більших кількостей фаз  $Li_xAl_y$  та є типовою під час утворення твердих розчинів заміщення.

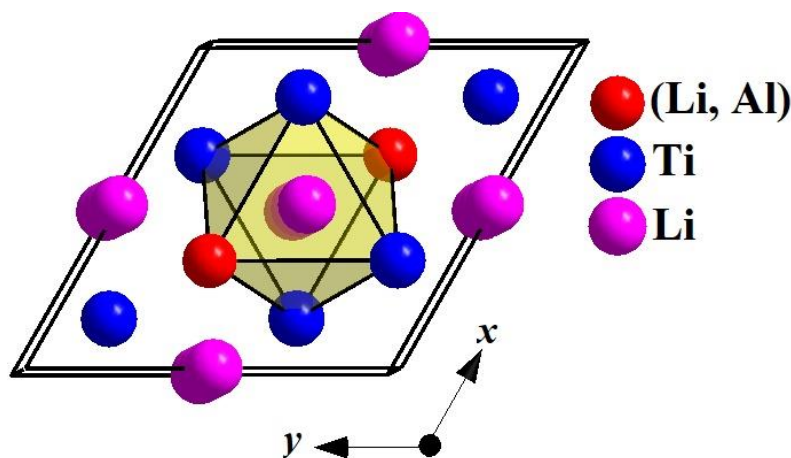


Рис. 4. Елементарна комірка твердого розчину включення–заміщення  $Ti_3Al_{1-x}Li_{x+y}$  та координаційний многогранник для включених атомів літію (октаедр  $[LiTi_4(Li,Al)_2]$ )

Fig. 4. The unit cell of the solid solution of inclusion and substitution  $Ti_3Al_{1-x}Li_{x+y}$  and coordination polyhedron for inserted atoms of lithium (octahedron  $[LiTi_4(Li,Al)_2]$ )

Дослідження складу поверхні зразків методом ЕДРС показало, що після електрохімічного літування кількісне співвідношення між титаном та алюмінієм чи ванадієм та алюмінієм змінюється на користь *d*-елемента (рис. 5). Також в усіх випадках після електрохімічного літування поверхня матеріалу анода набула більшої питомої площі та стала рихлішою, зменшився розмір зерен кристалічної фази та відбулася часткова аморфізація матеріалу, зміна морфології поверхні зразків, підтвердженням чому є розширення профілю піків і поява аморфних гало на дифрактограмах після літування (рис. 1) та порівняння СЕМ-зображень матеріалів до і після інтеркаляції літію (рис. 5). Електроди на основі  $TiAl_3$ ,  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$ ,  $VA_3$  демонструють задовільний результат щодо кількості інтеркальованого літію та ємності розряду, тому що в процесі дослідження ми зіштовхнулися з проблемами втрати ємності прототипу ХДЄЄ та побічними електрохімічними процесами. У всіх випадках кількість електрики, пропущеної через електрохімічну систему під час літування (заряджання прототипу ХДЄЄ), була більшою за кількість електрики під час делітування (розряджання прототипу ХДЄЄ). Найважливіша причина цього – це утворення літійвмісних твердих розчинів заміщення на основі вихідних фаз, для яких характерна невелика оборотність процесу, тобто атоми  $Li$  у цих структурах мають меншу мобільність порівняно з твердими розчинами включення.

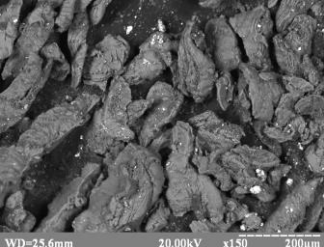
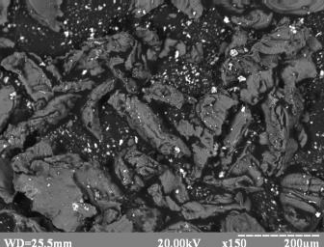
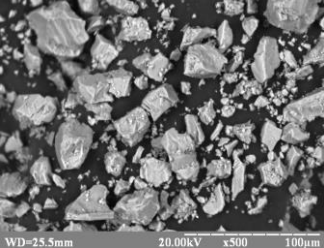
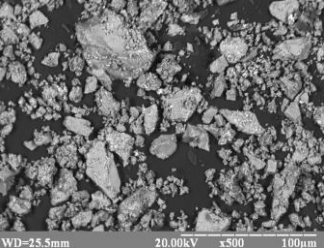
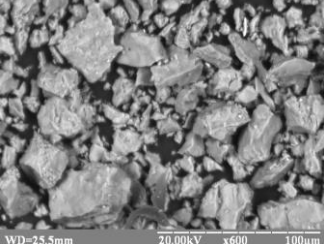
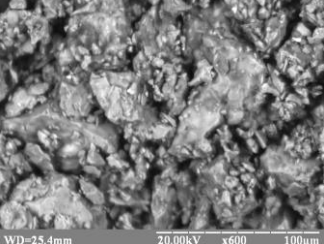
вихідний зразок	до літування		після літування	
	склад за ЕДРС	SEM-зображення	склад за ЕДРС	SEM-зображення
Al	Al	 WD=25.6mm 20.00kV x150 200µm	AlLi <sub>x</sub>	 WD=25.5mm 20.00kV x150 200µm
Ti <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	Ti <sub>23,5</sub> Al <sub>76,5</sub>	 WD=25.5mm 20.00kV x500 100µm	Ti <sub>26,0</sub> Al <sub>74,0</sub>	 WD=25.5mm 20.00kV x500 100µm
V <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	V <sub>23,9</sub> Al <sub>76,1</sub>	 WD=25.5mm 20.00kV x600 100µm	V <sub>26,6</sub> Al <sub>73,4</sub>	 WD=25.4mm 20.00kV x600 100µm

Рис. 5. SEM-зображення та кількісний склад фаз до та після електрохімічного включення літію

Fig. 5. SEM-images and quantitative composition of the phases before and after electrochemical intercalation of lithium

#### 4. Висновки

На зниження характеристик ХДЕЕ впливає аморфізація та руйнування електродних матеріалів зі збільшенням кількості циклів, що призводить до втрати кристалічності зразків та зменшення у структурі вакантних положень для інтеркаляції літію. Інша причина втрати ємності – це хімічна взаємодія атомів чи іонів літію з атомами алюмінію, що призводить до обмеження дифузії. Чим менша за енергією хімічна взаємодія між атомами, що утворюють пустоту, і літію, тим легше проводити літування–делітування без руйнування кристалічної структури матеріалу. Оскільки різниця в електронегативностях алюмінію та літію є не дуже значною (за Полінгом,  $\chi(\text{Li}) = 0,98$ ;  $\chi(\text{Al}) = 1,61$ ), то структура вихідної фази зберігається, а реакції заміщення та розкладу відбуваються не дуже активно. До прикладу, у випадку магнійвмісних інтерметалідів ( $\chi(\text{Mg}) = 1,31$ ) більш характерним є включення атомів літію у структуру, а процес заміщення є досить слабовираженим. Для електродів на основі стануму ( $\chi(\text{Sn}) = 1,96$ ) під час літування процеси заміщення

конкурують із реакцією включення; у випадку Sb-вмісних сплавів ( $\chi(\text{Sb}) = 2,05$ ) – включення атомів літію відбувається неактивно, вихідні структури розкладаються та утворюються тверді розчини заміщення. Отже, різна кількість літію, що інтеркалюється у структури зразків, залежить від складу матеріалу, розміру порожнин та різної здатності структур до деформації. Проміжні фази, які утворюються під час електрохімічного літування, є результатом збільшення кількості літію порівняно з кількістю вакантних порожнин, що призводить до часткового заміщення атомів алюмінію у структурі вихідних сполук надлишковою кількістю атомів літію. Цікавим прикладним аспектом використання електрохімічної інтеркаляції літію може стати альтернативний метод одержання інтерметалічних сполук, модифікація поверхонь чи аморфізація матеріалів для каталізу. Ці процеси є досить схожі до процесів деструктивного гідрування-рекомбінації, що використовують для отримання магнітних наноматеріалів.

Роботу виконано в рамках теми (номер державної реєстрації 0117U007192).

1. *Lindsay M. J., Wang G.X., Liu H. K.* Al-based anode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119. P. 84–87. DOI: [10.1016/S0378-7753\(03\)00130-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00130-7)
2. *Rao B. M. L., Francis R. W., Christopher H. A.* Lithium–Aluminum Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1977. Vol. 124(10). P. 1490–1492. DOI: [10.1149/1.2133098](https://doi.org/10.1149/1.2133098).
3. *Su Y. C., Yan J., Lu P. T.* Thermodynamic analysis and experimental research on Li intercalation reactions of the intermetallic compound  $\text{Al}_2\text{Cu}$  // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 507–513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.007>
4. *Sun Z. H., Chen Z. F., Fu Q. W., Jiang X. Y.* Aluminum alloy anode materials for Li-ion batteries // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.* 2017. Vol. 182. P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/182/1/012011>
5. *Besenhard J. O.* Handbook of battery materials. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
6. *Vincent C. A., Scrosati B.* Modern batteries an introduction to electrochemical power sources: 2nd edn. Arnold. London, 1997.
7. *Stetskiv A., Kordan V., Tarasiuk I. et al.* Structural peculiarities and electrochemical properties of  $R_5M_3$  ( $R = \text{La, Gd}$ ;  $M = \text{Ge, Sn}$ ) doped by lithium // *Chem. Met. Alloys*. 2014. Vol. 7. P. 106–111.
8. *Balińska A., Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V.* Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$  // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19(8). P. 2481–2490. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2895-7>
9. *Stetskiv A., Kordan V., Kowalczyk G., Rożyńska-Kielbik B.* Electrochemical lithiation and magnesianation of  $R_5\text{Sn}_3$  ( $R = \text{Y, Gd}$ ) alloys // *Coll. Abstr. XV Scientific Conference “Lviv chemical reading–2015”*. Lviv, 2015. P. 233.
10. *Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V.* Electrochemical lithiation of  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$  and  $\text{Zr}_5\text{NiSn}_{3-x}\text{Mg}_x$  phases // *Coll. Abstr. XV Ukrainian Scientific Conference “Lviv chemical reading–2015”*. Lviv, 2015. P. 225 (in Ukrainian).
11. *Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A., Pavlyuk V.* Lithiation and magnesianation of  $R_5\text{Sn}_3$  ( $R = \text{Y and Gd}$ ) alloys // *Intermetallics*. 2016. Vol. 70. P. 53–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.004>

12. *Kordan V., Pavlyuk V., Zelinska O.* Electrochemical insertion of Lithium into tin and magnesium // Program and book of abstracts of the XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. P. 117.
13. *Kordan V., Pavlyuk V., Zelinska O.* Electrochemical lithiation of magnesium and tin // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2016. Vol. 57 (1). P. 148–154 (in Ukrainian).
14. *Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V., Oshchapovsky I., Serkiz R.* Electrochemical lithiation of the  $Ti_5M_3$ ,  $Ti_3M$  and  $Zr_3M$  ( $M = Sn, Sb$ ) binary intermetallics // Chem. Met. Alloys. 2016. Iss. 9(1/2). P. 84–91.
15. *Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V.* Reactions of combination, decomposition and substitution during electrochemical intercalation of lithium in the structure of  $Tb_5Sn_3$  and  $Tb_5Sb_3$  // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2017. Vol. 58(1). P. 108–116 (in Ukrainian).
16. *Kordan V., Zelinska O., Tarasiuk I., Serkiz R., Pavlyuk V.* LaSn<sub>3</sub>-based solid solutions as new electrode materials for Li-ions batteries // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Vol. 59(1). P. 115–122 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.115>
17. *Kordan V. M., Prokoplyuk O. I., Pavlyuk V. V., Zelinska O. Ya., Serkiz R. Ya.* Electrochemical insertion of lithium into  $Ti_3Sn$  // Book of Abstr. VIII Ukr. Sci. Conf. Stud. PhD-stud. “Karazin`s Chemical Reading–2016”. Kharkiv, 2016. P. 15–16.
18. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
19. *King G., Schwarzenbach D., Hall S. R.* et al. Latcon. Xtal3.7 System: University of Western. Australia, 2000.
20. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
21. *McAlister A. J.* The Al–Li (Aluminum–Lithium) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1982. Vol. 3(2). P. 177–183.
22. *Okamoto H.* Al–V (Aluminum–Vanadium) // J. Phase Equilib. Diff. 2012. Vol. 33(6). P. 491. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0090-4>
23. *Kordan V. M., Zhyshkovich O. R., Davydyuk N. M., Zelinska O. Ya., Pavlyuk V. V., Serkiz R. Ya.* Electrochemical insertion of lithium into binary phases with  $TiAl_3$ -type of structure // Book of Abstr. IX Ukr. Sci. Conf. Stud. PhD-stud. “Karazin`s Chemical Reading–2017”. Kharkiv, 2017. P. 18–19.
24. *Kordan V. M., Zhyshkovich O. R., Zelinska O. Ya., Pavlyuk V. V.* Electrochemical synthesis of the  $TiAl_{1-x}Li_x$  phase // Book of Abstr. I Int. (XI Ukr.) Sci. Conf. Stud. Young Scientist “Chemistry Current Problems”. Vinnytsia, 2018. P. 96.
25. *Kordan V., Zhyshkovich O., Zelinska O., Tarasiuk I., Pavlyuk V.* Electrochemical synthesis and properties of the phase  $Li_{x+y}Ti_3Al_{1-y}$  // Coll. Abstr. XX Sci. Youth Conf. “Problem and achievements of the modern chemistry”. Odessa, 2018. P. 75 (in Ukrainian).

**PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL LITHIATION OF THE BINARY INTERMETALLICS OF THE SYSTEMS {Ti, V}-Al****V. Kordan<sup>1\*</sup>, O. Zhyshkovich<sup>1</sup>, O. Zelinska<sup>1</sup>, I. Tarasiuk<sup>1</sup>,  
V. Pavlyuk<sup>1</sup>, R. Serkiz<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: kordan50@gmail.com;*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Drahomanova Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine*

The process of electrochemical lithiation of some Al containing intermetallic compounds of titanium and vanadium, namely  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{VAl}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  and  $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x$ , was investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and electrochemical intercalation. The samples were synthesized by arc melting of pure components under an argon atmosphere and further annealing of the alloys at 600 °C for 1 month in evacuated silica tubes. Electrochemical lithiation of the phases, which served as anode materials, was carried out in the two-electrode prototype of the batteries "Swagelok-cell".  $\text{LiCoO}_2$  (structure type  $\text{NaFeO}_2$ , space group  $R\bar{3}m$ ) served as cathode materials (during discharging of the batteries). The anode and cathode materials were separated by pressed cellulose to avoid contact between them. An electrolyte for batteries consisted of 1 mol/dm<sup>3</sup> of  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  solution and a mixture of aprotic solvents ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1 vol.).

The process of lithiation consisted of two stages: inclusion of Li-atoms into vacant voids of the structures and further partial substitution of Al-atoms by lithium. During lithiation of all samples first we obtained solid solutions of inclusion with small homogeneity ranges and later solid solutions of substitution with larger homogeneity ranges. The binary phases containing lithium and aluminium, e.g.  $\text{LiAl}_3$  (structure type  $\text{AuCu}_3$ ),  $\text{LiAl}$  (structure type  $\text{NaTi}$ ),  $\text{Li}_3\text{Al}_2$  and  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  (own type of structure) were observed as by-products of the reaction of substitution. The largest amount of mobile atoms of lithium demonstrates the electrode on the basis of  $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_3\text{Al}_{1-y}$  ( $x+y = 0.15$  or  $3.75$  at. % Li). In the initial phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  crystallizing in a hexagonal  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ -type structure the atoms of Li first occupy partially the octahedral voids  $6g$  and then form a statistical mixture (Li, Al) in a position  $2d$ . The coordination polyhedron for individual Li-atoms is octahedron  $[\text{LiTi}_4(\text{Li},\text{Al})_2]$ .

Electrodes on the basis of  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiAl}$  and  $\text{VAl}_3$  during discharge showed 0.063, 0.025 and 0.0057 Li/f.u., respectively. Pure aluminium as electrode material demonstrated the solubility of 1.1 at. % Li while the solid solution on the basis of aluminium of the composition  $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x$  formed the ternary phase with 0.9 at. % Li.

The electrochemical processes in all cases led to changing of the surface morphology, reducing of the grains size and amorphization of the electrode materials that is proved by large expansion of the profile of the diffraction peaks and by appearance of amorphous halo on the powder patterns of the materials.

*Keywords:* intermetallic compound, solid solutions of inclusion and substitution, electrochemical lithiation, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019