

УДК 546.3+621.355

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДЕЛІТУВАННЯ БІНАРНИХ $\text{LiAl}$ , $\text{Li}_3\text{Al}_2$ , $\text{Li}_9\text{Al}_4$ ТА ЛЕГОВАНИХ БОРОМ ФАЗ

**В. Кордан\*, В. Мілашюс, І. Тарасюк, Г. Дмитрів, В. Павлюк**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua*

Методами рентгенівської дифракції порошку і скануючої електронної мікроскопії вивчено процеси електрохімічного делітування бінарних інтерметалідів  $\text{LiAl}$ ,  $\text{Li}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  та їхніх легованих бором похідних. Під час електрохімічного делітування усі досліджені фази проявляють здатність до виділення літію, найбільший вміст мобільного літію мають електроди на основі  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  та  $\text{Li}_9\text{Al}_{4-y}\text{B}_y$ . Оборотні кількості літію при делітуванні становлять 0,16  $\text{Li}/\text{ф.о.}$  для  $\text{LiAl}$ , 0,52  $\text{Li}/\text{ф.о.}$  для  $\text{Li}_3\text{Al}_2$ , 1,6  $\text{Li}/\text{ф.о.}$  для  $\text{Li}_9\text{Al}_4$ . Леговані бором фази демонструють більші значення електрохімічно активного літію: 0,18  $\text{Li}/\text{ф.о.}$  у  $\text{LiAl}_{1-y}\text{B}_y$ , 0,61  $\text{Li}/\text{ф.о.}$  у  $\text{Li}_3\text{Al}_{2-y}\text{B}_y$ , 1,8  $\text{Li}/\text{ф.о.}$  у  $\text{Li}_9\text{Al}_{4-y}\text{B}_y$ . Після 50 циклів оборотного делітування/літування простежується збільшення пористості поверхні зерен та суттєва аморфізація електрода (розмір зерен 80–500 нм), що проявляється у значному розширенні профілю дифракційних піків та появі аморфних гало на дифрактограмах. Посилення агрегації маленьких частинок відбувається внаслідок аморфізації матеріалу та часткової взаємодії поверхні електрода з електролітом.

*Ключові слова:* синтез, тверді розчини заміщення, електрохімічне делітування, літій-йонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.077>

### 1. Вступ

Інтенсивний розвиток технологій ставить перед науковцями нові технологічні завдання. Пошук нових та вдосконалення існуючих матеріалів – пріоритетне завдання, що включає оптимізацію синтезу, структурний та хімічний трюнінг нових фаз, а також визначення кореляцій та закономірностей для прогнозування властивостей новітніх матеріалів. Дуже багато існуючих матеріалів є на основі інтерметалічних фаз чи містять їх у своєму складі (композити). Інтерметалічні сполуки на основі легких компонентів (таких як літій, бор та алюміній), крім застосування у сфері надлегких конструкційних матеріалів, можуть мати впровадження у сфері енергетики. Фази з високим умістом літію можуть використовувати як електроди у літій-йонних чи літій-полімерних акумуляторах.

Електрод на основі бінарної сполуки  $\text{LiAl}$  характеризується теоретичною ємністю 993  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ,  $\text{Li}_3\text{Al}_2$  – 1 490  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , а фаза з найбільшим умістом  $\text{Li}$  ( $\text{Li}_9\text{Al}_4$ ) максимально може мати питому ємність 2 235  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ . У працях [1–4] також простежено вплив легування та термічної обробки на реальну розрядну ємність. В умовах реального експерименту досягти таких значень ємності практично

неможливо через дифузійні бар'єри. Рух йонів літію залежить від розміру зерен та морфології поверхні, пасивації поверхні та побічних процесів на межі електрод/електроліт. Зрозуміло, що найвищі значення ємностей характерні для фаз, які мають об'ємні порожнини та канали. Ще одним із факторів є незначна взаємодія матриці електрода, що піддається деінтеркалюванню, з атомами літію. Чим більшою є енергія взаємодії, тим менша можливість дифузії, враховуючи, що найкращі результати демонструють фази із вмістом  $p$ -елементів, де наявна частка ковалентного зв'язку [5, 6]. Утворення проміжних Li-вмісних фаз є досить характерним явищем у літуванні сплавів, що містять  $s$ - чи  $p$ -елемент, наприклад,  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  (структурний тип (СТ)  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$ , просторова група (ПГ)  $F\bar{4}3m$ ),  $\text{Li}_3\text{Mg}_5$  (власний СТ, ПГ  $I4/mmm$ ),  $\text{Li}_2\text{Sb}$  (СТ  $\text{Mg}_2\text{Ga}$ , ПГ  $P\bar{6}2c$ ),  $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$  (СТ  $\text{BiF}_3$ , ПГ  $Fm\bar{3}m$ ) та  $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$  (СТ  $\text{Na}_3\text{As}$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ) [7–11]. Велика різниця значень електронегативності між атомами (наприклад, між стибієм і літієм) часто стає причиною прямої взаємодії між ними під час проходження електрохімічних процесів [12]. У випадку меншої різниці значення електронегативності (Al та Li) така взаємодія відбувається рідше та у меншому ступені. Насамперед відбувається заповнення вакантних октаедричних порожнин та каналів [13]. Стратегія пошуку електродних матеріалів полягає у тому, що потрібно вибирати легуючі компоненти з незначною різницею значень електронегативності порівняно з літієм, тоді частка продуктів заміщення буде меншою, що позитивно вплине на ефективність літування електродного матеріалу. Перспективними є також структури з великими та розгалуженими каналами.

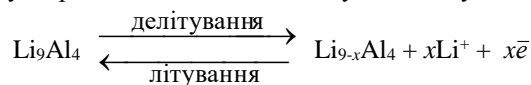
Мета нашого дослідження – визначити механізми деінтеркаляції літію зі структур бінарних сполук  $\text{LiAl}$ ,  $\text{Li}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  та твердих розчинів  $\text{LiAl}_{1-y}\text{V}_y$ ,  $\text{Li}_3\text{Al}_{2-y}\text{V}_y$ ,  $\text{Li}_9\text{Al}_{4-y}\text{V}_y$ , а також проаналізувати вплив легування електродів бором на їхні електрохімічні властивості.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження синтезували сплави складу  $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$ ,  $\text{Li}_{50}\text{Al}_{47}\text{B}_3$ ,  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$ ,  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$ ,  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$  та  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$  в електродугової печі в атмосфері чистого аргону. Чистота компонентів для синтезу становила: Al – 99,99 мас. %; Li – 99,9 мас. %; B – 96 мас. % основного компонента. Чисті компоненти перед сплавленням спресовували у таблетку. Для гомогенізації зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах протягом місяця за 200 °C без наступного гартування. Втрати мас сплавів після синтезу не перевищували 2–3 мас. %. Якщо втрати мас перевищували це значення, проводили повторний синтез зразків. 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 [14]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [15], 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 типу  $\text{NaFeO}_2$ , змочений електролітом (1 М розчин літій гексафлюорофосфату  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  у суміші апротонних розчинників етиленкарбонату та диметилкарбонату у співвідношенні 1:1), виконував роль катодного матеріалу (за процесів розряду). Досліджувані сплави (масою  $\sim 0,1$  г) виконували роль анода (за

процесів розряду), їх подрібнили, перетерли в порошок, змочили електролітом та спресували в таблетку. Катодний і анодний простори були розділені сепаратором із пресованої целюлози товщиною 1–1,5 мм, змоченим електролітом. Процес дослідження починали з розряду. Процес заряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густин струмів  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ , розрядження – за  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  протягом 50 циклів. Усі електрохімічні дослідження проводили з використанням двоканального гальваностата MTech G410-2 [16]. Після завершення вимірювань електрохімічних характеристик зразки виймали з моделі ХДЕЕ, змішували з індиферентним маслом та якнайшвидше отримували рентгенівський масив даних. До та після електрохімічної інтеркаляції літію їх досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) для порівняння морфології та розмірів зерен кристалітів електродів. Зразки наносили на графітізовану електропровідну плівку та продували потоком інертного газу (He). Вибір нижчої напруги (10, а не 25 кВ) для W-термокатада зумовлений кращою чіткістю та роздільною здатністю за дослідження порошків після делітування, коли через пасивацію електролітом поверхні провідність зразків зменшується. Під час делітування електродів на основі досліджених сплавів наявне переміщення і вивільнення невеликої частини атомів Li зі структури: відбувається йонізація та рух у напрямку до протилежного електрода ( $\text{LiCoO}_2$ ). За процесів заряду йони  $x\text{Li}^+$  рухаються назад до дослідженого електрода. Загалом кількість горизонтальних плато на розрядних/зарядних кривих відповідає кількості проміжних фаз, що утворюються внаслідок делітування/літування [17, 18].



### 3. Результати експерименту та їх обговорення

Під час систематичного вивчення взаємодії компонентів у системі Li–Al–B, було виявлено розчинність бору у бінарних інтерметалідах системи Li–Al. Для вивчення електрохімічних властивостей та впливу бору на мобільність літію у електродах були обрані сплави системи Li–Al–B, що містили фази LiAl і  $\text{LiAl}_{1-y}\text{B}_y$ ,  $y = 0,10$  (СТ NaTl, ПГ  $Fd\bar{3}m$ ),  $\text{Li}_3\text{Al}_2$  і  $\text{Li}_3\text{Al}_{2-y}\text{B}_y$ ,  $y = 0,25$  (власний СТ, ПГ  $R\bar{3}m$ ),  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  та  $\text{Li}_9\text{Al}_{4-y}\text{B}_y$ ,  $y = 0,65$  (власний СТ, ПГ  $C2/m$ ). Області існування твердих розчинів між літієм і алюмінієм наведені на діаграмі стану системи Li–Al [19]. На основі бінарних фаз утворюються тверді розчини заміщення невеликої протяжності (~5 ат. %) зі статистичною сумішшю атомів Al і B. Параметри комірок фаз у сплавах із вмістом 3 ат. % B характеризуються більшими параметрами комірки, ніж фази із 5 ат. %. Трикомпонентні сплави із вмістом 7 та 10 ат. % B демонструють практично незмінні параметри комірок, що й сплави з вмістом бору 5 ат. %. Це і послугувало критерієм вибору 5 ат. % як граничної розчинності бору у бінарних сполуках LiAl,  $\text{Li}_3\text{Al}_2$  та  $\text{Li}_9\text{Al}_4$ . Порошкові дифрактограми цих сплавів до і після електрохімічного делітування зображено на рис. 1, а–в. Піки на дифрактограмах після проходження електрохімічних процесів зміщені у сторону більших кутів, що свідчить про утворення фаз із меншими параметрами елементарної комірки. Це підтверджує відповідний рентгенівський фазовий аналіз порошкових дифрактограм сплавів після делітування (див. Таблицю).

Склад сплавів до і після електрохімічного делітування  
Alloys composition before and after electrochemical delithiation

Склад зразків	Фазовий аналіз зразка (електрода)		
	До делітування	Після делітування	$\Delta V/V$ , %
$\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$	<b>LiAl</b> $a = 6,3455(7) \text{ \AA}$ , $V = 255,50(8) \text{ \AA}^3$ ; <b>Al*</b>	<b>Li<sub>1-x</sub>Al</b> $a = 6,3008(7) \text{ \AA}$ , $V = 250,14(9) \text{ \AA}^3$ ; <b>Al*</b>	-2,09
$\text{Li}_{50}\text{Al}_{45}\text{B}_5$	<b>LiAl<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>, y = 0,10</b> $a = 6,321(1) \text{ \AA}$ , $V = 252,5(1) \text{ \AA}^3$	<b>Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>, y = 0,10</b> $a = 6,292(1) \text{ \AA}$ , $V = 249,1(1) \text{ \AA}^3$	-1,35
$\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$	<b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub></b> $a = 4,4896(5) \text{ \AA}$ , $c = 14,146(4) \text{ \AA}$ , $V = 246,94(7) \text{ \AA}^3$ ; <b>~LiAl*</b>	<b>Li<sub>3-x</sub>Al<sub>2</sub></b> $a = 4,4688(6) \text{ \AA}$ , $c = 14,017(4) \text{ \AA}$ , $V = 242,42(8) \text{ \AA}^3$ ; <b>~LiAl*</b>	-1,83
$\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$	<b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub>, y = 0,25</b> $a = 4,4625(4) \text{ \AA}$ , $c = 14,115(2) \text{ \AA}$ , $V = 243,43(5) \text{ \AA}^3$ ; <b>~LiAl*</b>	<b>Li<sub>3-x</sub>Al<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub>, y = 0,25</b> $a = 4,4555(3) \text{ \AA}$ , $c = 14,067(2) \text{ \AA}$ , $V = 241,85(4) \text{ \AA}^3$ ; <b>~LiAl*</b>	-0,65
$\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$	<b>Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub></b> $a = 18,917(2) \text{ \AA}$ , $b = 4,4927(5) \text{ \AA}$ , $c = 5,4345(7) \text{ \AA}$ , $\beta = 105,57(1)^\circ$ , $V = 444,93(6) \text{ \AA}^3$ ;	<b>Li<sub>9-x</sub>Al<sub>4</sub></b> $a = 18,817(4) \text{ \AA}$ , $b = 4,481(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,405(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 105,55(3)^\circ$ , $V = 439,1(1) \text{ \AA}^3$ ;	-1,31
	<b>Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub></b> $a = 4,4879(4) \text{ \AA}$ , $c = 14,137(4) \text{ \AA}$ , $V = 246,59(6) \text{ \AA}^3$	<b>Li<sub>3-x</sub>Al<sub>2</sub></b> $a = 4,4779(6) \text{ \AA}$ , $c = 14,097(6) \text{ \AA}$ , $V = 244,81(9) \text{ \AA}^3$	-0,72
$\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$	<b>Li<sub>9</sub>Al<sub>4-y</sub>B<sub>y</sub>, y = 0,65</b> $a = 18,843(2) \text{ \AA}$ , $b = 4,4878(7) \text{ \AA}$ , $c = 5,4042(9) \text{ \AA}$ , $\beta = 105,45(2)^\circ$ , $V = 440,49(9) \text{ \AA}^3$ ;	<b>Li<sub>9-x</sub>Al<sub>4-y</sub>B<sub>y</sub>, y = 0,65</b> $a = 18,746(3) \text{ \AA}$ , $b = 4,4585 \text{ \AA}$ , $c = 5,397(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 105,97(2)^\circ$ , $V = 433,71(9) \text{ \AA}^3$ ;	-1,54
	<b>~Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub></b> $a = 4,4896(2) \text{ \AA}$ , $c = 14,129(2) \text{ \AA}$ , $V = 246,64(3) \text{ \AA}^3$	<b>~Li<sub>3-x</sub>Al<sub>2</sub></b> $a = 4,4765(5) \text{ \AA}$ , $c = 14,045(5) \text{ \AA}$ , $V = 243,76(8) \text{ \AA}^3$ ; <b>Невідома фаза*</b>	-1,17

\* Слідові кількості фази.

Також ми простежували існування аморфного гало у зразках після електрохімічних процесів, що можна пояснити значним подрібненням зерен та частковою аморфізацією. Детальніше це можна простежити за зміною розмірів кристалітів внаслідок 50 циклів делітування/літування. У неодноразових зразках кількість очікуваної фази є набагато більшою, ніж побічних продуктів. Наявність побічних продуктів не має значного впливу на електрохімічне дослідження основних фаз. Максимальне зменшення об'єму комірки простежували для електрода на основі

LiAl (-2,09 %) за деінтеркаляції 0,16 атомів Li на формульну одиницю. Це і є передумовою використання матеріалу на основі цієї фази як комерційного електрода, а також підвищеного до нього інтересу науковцями.

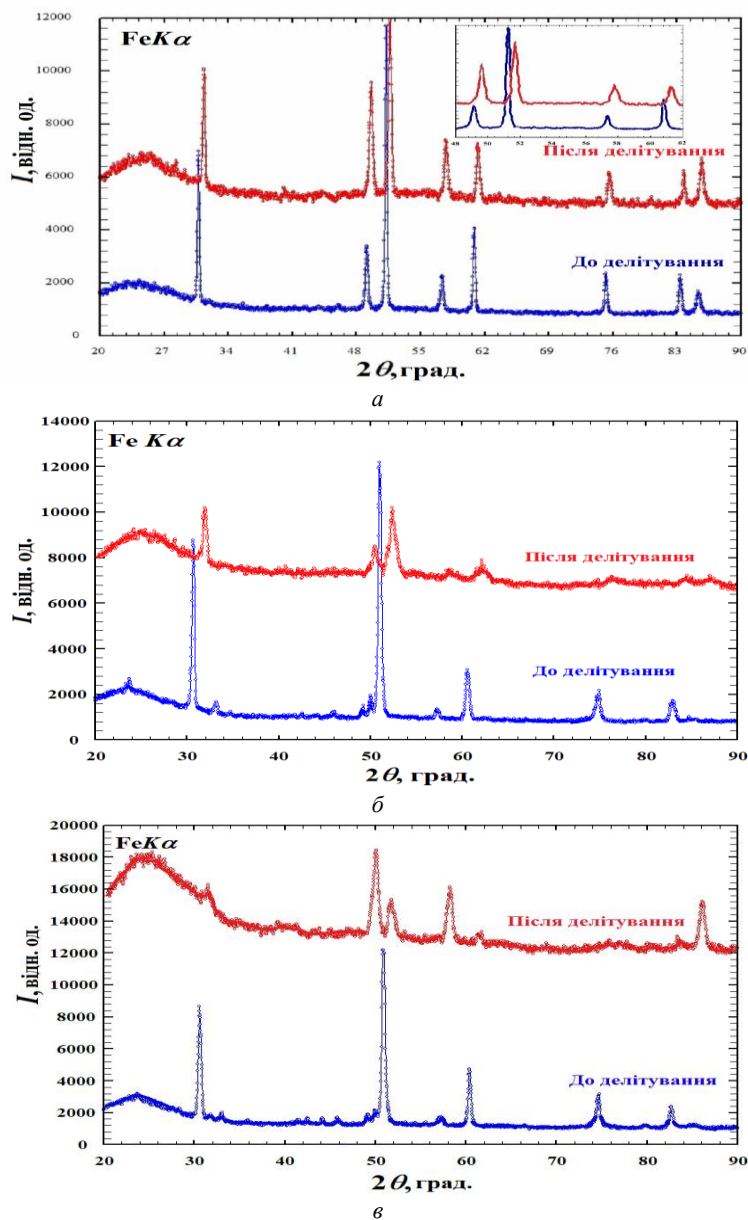


Рис. 1. Вибрані рентгенівські порошкові дифрактограми до та після 50 циклів електрохімічних вимірювань сплавів  $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$  (a),  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$  (б),  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$  (в)

Fig. 1. Selected PXRD patterns before and after 50 cycles of the electrochemical measurements of the alloys  $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$  (a),  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$  (b),  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$  (c)

Легування бором незначно збільшило кількість деінтеркальованого літію (0,18 Li/ф.о.), однак зменшення об'єму є не таке суттєве, як для бінарної сполуки (-1,35 %). Вибрані заряд-розрядні криві для прототипів ХДЕЕ з електродами на основі досліджених сплавів подано на рис. 2.

Вибір літій кобальтату як електрода пояснюєть стабільністю цієї фази до дії електроліту, а також невеликим ступенем дендритоутворення на поверхні зерен. Перші спроби делітування проводили з використанням металічного літію, однак експеримент зупиняли через значне дендритоутворення, починаючи з 10–15 циклу, що супроводжувалося руйнуванням прототипу ХДЕЕ. Деінтеркаляція Li з кристалічної структури досліджених сполук відбувається за низьких потенціалів (1,8–0,2 В стосовно LiCoO<sub>2</sub>). Також ці процеси характеризуються низькою дифузією і мобільністю Li через досить стабільну кристалічну структуру, якій невластива значна деформація [20].

За збільшення вмісту літію у електроді зростає час розряду і кількість його під час розряду, однак процеси розряду відбуваються менш стабільно та відтворювально. Це можна простежити під час аналізу електродів складу Li<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>, Li<sub>60</sub>Al<sub>35</sub>B<sub>5</sub>, Li<sub>69</sub>Al<sub>31</sub> та Li<sub>69</sub>Al<sub>26</sub>B<sub>5</sub>. Важливими процесами є активація поверхні зерен, зокрема їхнього об'єму. Це проявляється у численних зламах на кривих заряджання-розряджання. Для бінарного інтерметаліду Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> зменшення об'єму становить -1,83 %, тоді як для потрійного всього -0,65 %. Кількість мобільного Li для боровмісного сплаву дещо більша: 0,61 Li/ф.о. проти 0,52 Li/ф.о. для двокомпонентного сплаву (рис. 2, а, б). Прототипи ХДЕЕ з електродами на основі Li<sub>69</sub>Al<sub>31</sub> та Li<sub>69</sub>Al<sub>26</sub>B<sub>5</sub> показали велике значення мобільності Li і вищий потенціал делітування (1,7–0,6 В). Обидва сплави містили невелику кількість фази на основі Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, про що свідчать два плато на кривих залежності розряджання/заряджання.

Для ХДЕЕ з електродом на основі двокомпонентного сплаву значення електрохімічно активного Li сягає 1,6 Li/ф.о. (12,5 ат. % Li), тоді як боровмісний сплав показав дещо кращі результати (1,8 Li/ф.о. або 13,8 ат. % Li) [21, 22]. Розрядні/зарядні характеристики електродів на основі сплавів із найбільшим вмістом літію наведені на рис. 2 в–д. Для зразків із найбільшим умістом літію простежували процеси мікрокристалізації нових проміжних фаз чи інтерфаз на поверхні зерен електрода, що може бути пов'язано з активністю поверхні сплаву. Ймовірно, відбувається пасивація електрода інтерфазою (плівка чи мікрозерна проміжної сполуки), яка під час пропускання електричного струму усувається з поверхні. На рис. 3 представлено наочно, як змінюється морфологія поверхні зерен та їхній розмір після багаторазового циклювання. Для зйомки на електронному мікроскопі обрали зразки з бором, оскільки вони краще подрібнювалися та не були такими пластичними, як двокомпонентні сплави. Розміри мікрокристалітів для зразка зі стехіометрією 3:2 змінилися від переважно 1–1,5 мкм до делітування до 0,15–0,6 мкм після 50 циклів вимірювань (рис. 3, а, б).

Більш помітну аморфізацію простежували для зразка зі стехіометрією 9:4 (0,7–1,1 мкм => 0,08–0,5 мкм, рис. 3, в, г). У цьому випадку розмір частинок зерен є умірним із наночастинками. У разі продовження експерименту аморфізація електрода відбуватиметься стрімкіше. Часто новоутворені зерна стають зародками проміжних фаз, сполук та тонких плівок як термодинамічно стабільних, так і метастабільних. Зі збільшенням кількості циклів (тривалості експерименту) помітно збільшується агрегація маленьких кристалітів на поверхні більших зерен та ріст нових зерен на поверхні електрода (рис. 3). Цей процес є наслідком аморфізації зерен матеріалу та специфічної взаємодії поверхні електроду з електролітом. Не виняток,

що зерна кристалізуються шляхом стабілізації деяких фаз продуктами розкладу електроліту тощо. Тенденція до утворення проміжних фаз унаслідок літування (заряджання) є характерною для усіх електродів, проте найбільше для борвмісних. Причиною цьому є утворення частинок  $\text{Li}_x\text{B}_y$  дуже малого розміру, які не дають рентгеновських піків великої інтенсивності та часто утворюють аморфне гало в області малих кутів. Також дифрактограми зразків після електрохімічних процесів демонструють суттєве зменшення інтенсивності основних піків. Інтенсивності інших рентгеновських відбиттів часто стають умірними із фоном, наприклад, пік при  $2\theta \sim 57^\circ$  для зразка після делітування (рис. 1, б), що відповідає гексагональній фазі  $\text{Li}_3\text{Al}_2$ , стає розширеним та зі суттєво меншою інтенсивністю.

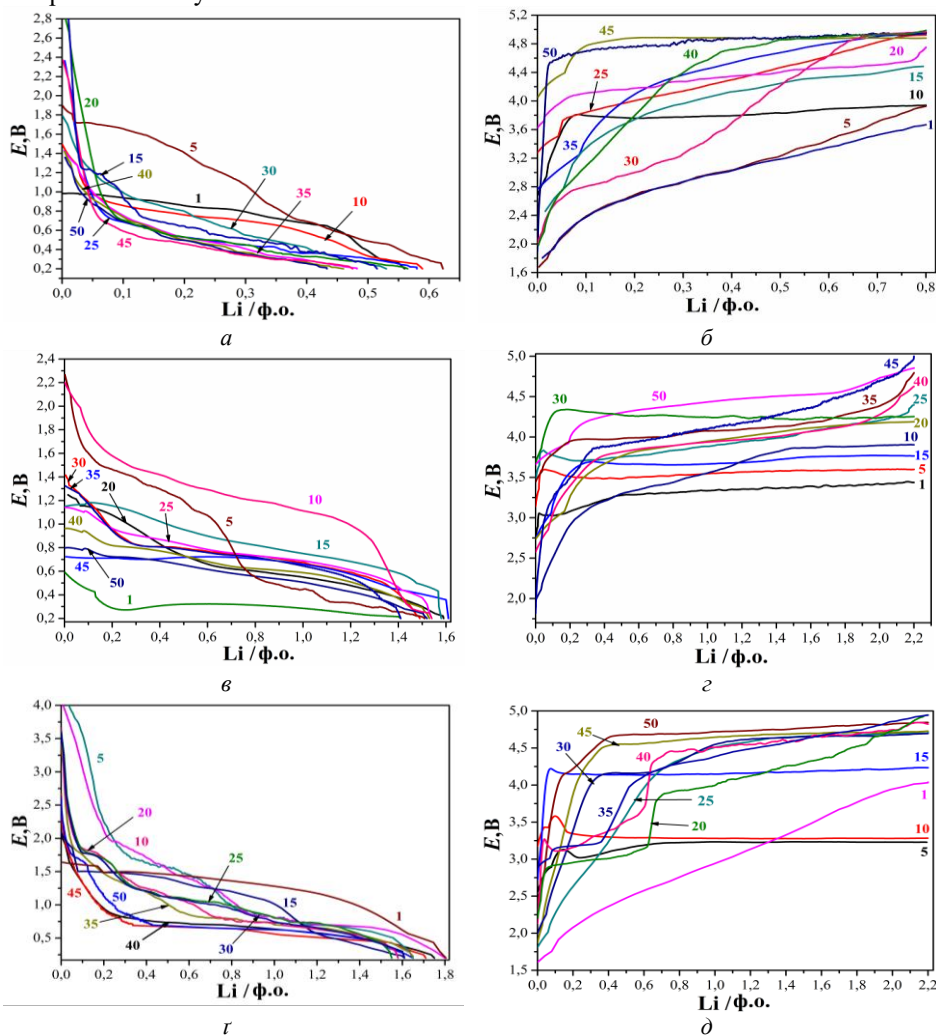


Рис. 2. Вибрані цикли розрядження/заряджання для прототипів ХДЕЕ з електродами на основі сплавів  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$  (а, б),  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$  (в, г),  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$  (д, е)

Fig. 2. Selected discharging/charging cycles for the battery prototypes with the electrodes based on the studied alloys  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$  (a, b),  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$  (c, d),  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$  (e, f)

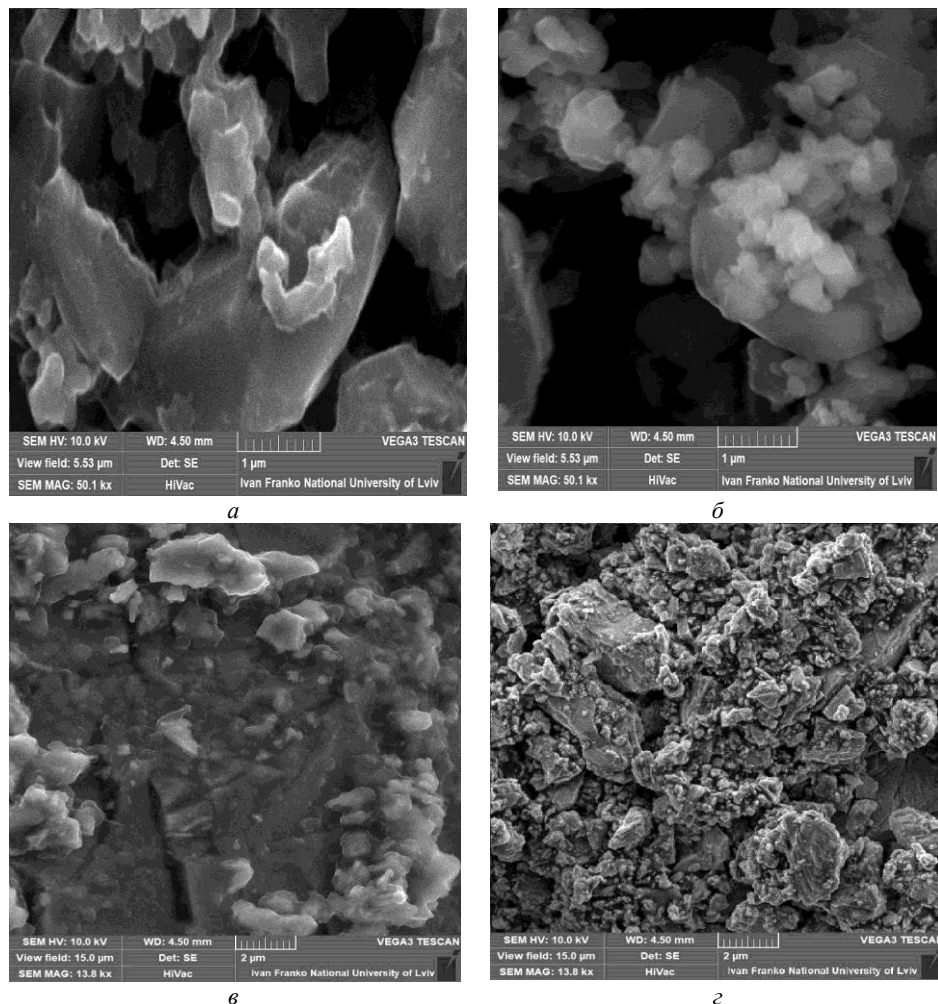


Рис. 3. СЕМ-зображення (SE-детектор) електродів на основі  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$  та  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$  до (*a*, *б*) та після (*в*, *г*) 50 циклів електрохімічних вимірювань  
Fig. 3. SEM-images (SE-detector) of the electrodes on the basis of  $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$  and  $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$  before (*a*, *b*) and after (*c*, *d*) 50 cycles of electrochemical measurements

У цій ділянці спектра можна знайти рентгенівські піки від багатьох проміжних фаз  $\text{Li}_x\text{B}_y$ , серед яких може кристалізуватися і сполука  $\text{LiB}_{25}$  (на основі тетрагональної модифікації бору) [23]. Якщо під час розрядження наявні два великі плато, то під час зарядження також є два і більше плато, що характеризує наявність двох електрохімічно активних фаз у зразках, а також побічних процесів, що пов'язані з пасивацією електрода.



#### 4. Висновки

Багатокомпонентні системи на основі легких компонентів є дуже цікавими з погляду фізико-хімічних властивостей та актуальними з точки зору пошуку нових енергоєфективних матеріалів, у тім числі матеріалів електродів. Утворення твердих розчинів заміщення зі статистичною сумішшю (Al, B) можливе тільки з невеликою областю гомогенності (~5 ат. %), оскільки розмірні характеристики атомів є суттєво різні ( $r_{Al} = 1,42 \text{ \AA}$ ,  $r_B = 0,98 \text{ \AA}$ ). Автори [24] за допомогою рентгеноструктурного аналізу підтвердили утворення статистичної суміші (Al, B). За умов експерименту під час делітування оборотна кількість літію становила 0,16 Li/ф.о. для двокомпонентного сплаву LiAl та 0,18 Li/ф.о. для легованого бором; 0,52 Li/ф.о. для  $Li_3Al_2$  та 0,61 Li/ф.о. для  $Li_3Al_{2-y}B_y$ . Закономірно, що фази із високим вмістом літію демонструватимуть кращі результати: 1,6 Li/ф.о. для  $Li_9Al_4$ ; 1,8 Li/ф.о. для  $Li_9Al_{4-y}B_y$ . Легування бором дещо змінює перерозподіл зарядів у сполуках, унаслідок чого утворюється аніонний каркас на основі алюмінію та бору. Існування частково негативного заряду переорієнтовує деякі шари атомів літію до існування частково позитивного заряду. Основні причини втрати ємності електродів – це хімічна взаємодія атомів чи йонів літію з поверхнею електрода, що призводить до обмеження дифузії, а також значна аморфізація матеріалу. Після 50 циклів оборотного делітування/літування простежували збільшення пористості поверхні зерен та суттєву аморфізацію електрода, що проявлялося у значному розширенні профілю дифракційних піків та появі аморфних гало на дифрактограмах. Розміри зерен зменшувалися для сплаву  $Li_{60}Al_{35}B_5$  від 1 000–1 500 нм до делітування до 150–600 нм після проведеного делітування, а для зразку  $Li_{69}Al_{26}B_5$  – від 700–1 100 нм до 80–500 нм.

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: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00130-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00130-7)
2. 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>
3. Su Y. C., Yan J., Lu. P. T. Thermodynamic analysis and experimental research on Li intercalation reactions of the intermetallic compound  $Al_2Cu$  // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 507–513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.007>
4. 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
5. Stetskiv A., Kordan V., Tarasiuk I., Zelinska O., Pavlyuk V. Structural peculiarities and electrochemical properties of  $R_5M_3$  ( $R = La, Gd$ ;  $M = Ge, Sn$ ) doped by lithium // Chem. Met. Alloys. 2014. Vol. 7. P. 106–111.
6. Balińska A., Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V. Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into  $Zr_5Sn_3$  // J. Solid State Electrochem. 2015. Vol. 19(8). P. 2481–2490. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2895-7>
7. Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A., Pavlyuk V. Lithiation and magnesiumation of  $R_5Sn_3$  ( $R = Y$  and  $Gd$ ) alloys // Intermetallics. 2016. Vol. 70. P. 53–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.004>

8. *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. Vol. 9(1/2). P. 84–91.
9. *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. Lviv, 2015. P. 117.
10. *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).
11. *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).
12. *Kordan V., Zelinska O., Tarasiuk I., Serkiz R., Pavlyuk V.*  $LaSn_3$ -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>
13. *Kordan V., Zhyshkovych O., Zelinska O., Tarasiuk I., Pavlyuk V., Serkiz R.* Peculiarities of electrochemical lithiation of the binary intermetallics of the system  $\{Ti, V\}-Al$  // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. 60 (1). P. 127–139 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.127>
14. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
15. *King G., Schwarzenbach D.* In *Latcon. Xtal 3.7 System*. (Eds.: *Hall S. R., Boulay du D. J., Olthof-Hazekamp R.*). University of Western Australia, Perth, 2000. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
17. *Besenhard J. O.* Handbook of battery materials. Wiley–VCH, Weinheim, 1999.
18. *Vincent C. A., Scrosati B.* Modern batteries an introduction to electrochemical power sources: 2nd edn. Arnold. London, 1997.
19. *McAlister A. J.* The Al–Li (Aluminum–Lithium) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1982. Vol. 3(2). P. 177–183.
20. *Milashius V., Kordan V., Pavlyuk V., Dmytriv G.* Electrochemical delithiation of LiAl and  $Li_3Al_2$  phases // Book of abstracts XXI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Czestochowa, 2018. P. 53.
21. *Milashius V. E., Kordan V. M., Pavlyuk V. V.* Influence of boron on the process of the electrochemical delithition  $Li_9A_{4-x}B_x$  // Coll. Abstr. XX Sci. Young Conf. “Problem and achievements of the modern chemistry”. Odessa, 2018. P. 75 (In Ukrainian).
22. *Milashius V., Kordan V., Tarasiuk I., Dmytriv G., Pavlyuk V.* Influence of boron on the electrochemical delithition of  $Li_xAl_y$  phases // Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, 2019. P. 142.
23. *Milashius V., Kordan V., Tarasiuk I., Dmytriv G., Pavlyuk V.* Electrochemical synthesis of the  $LiB_{25}$  compound // Coll. Abstr. XVII Ukrainian Scientific Conference “Lviv chemical reading–2019”. Lviv, 2019. P. No. 31 (in Ukrainian).
24. *Galatanu A., Kottar A., Artigas M., Plugaru N., Lazar D. P.* Effect of aluminium on phase stability in the  $Gd_3Co_{11}(B,Al)_4$  system // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 262/263. P. 356–362. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00408-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00408-8)

**ELECTROCHEMICAL DELITHIATION OF THE BINARY  
LiAl, Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> AND BORON-DOPED PHASES****V. Kordan, V. Milashius, I. Tarasiuk, G. Dmytriv, V. Pavlyuk***Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua*

The process of electrochemical delithiation of LiAl (structure type (ST) NaTi, space group (SG)  $Fd\bar{3}m$ ), Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> (own ST, SG  $R\bar{3}m$ ), Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (own ST, SG  $C2/m$ ) intermetallic compounds and doped by boron LiAl<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>, Li<sub>3</sub>Al<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub>, Li<sub>9</sub>Al<sub>4-y</sub>B<sub>y</sub> phases was investigated by X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. The samples were synthesized by arc melting of pressed pellets of pure components under an argon atmosphere and further annealing of the alloys at 200 °C for 1 month in sealed evacuated silica tubes without quenching. Electrochemical delithiation of the phases, which were used as anode materials, was carried out in the two-electrode prototype of the battery "Swagelok-cell". LiCoO<sub>2</sub> (ST NaFeO<sub>2</sub>) was used as cathode material. The anode and cathode materials were separated by pressed cellulose to avoid contact between them. An electrolyte for batteries consisted of 1 M Li[PF<sub>6</sub>] solution and a mixture of aprotic solvents ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1 vol. ratio).

X-ray phase analysis was carried out on powder data obtained on automatic diffractometer DRON-2.0M (FeK $\alpha$ -radiation). Investigated alloys contained the expected phases and small amount of other phases. Solid solutions of the substitution had homogeneity ranges about 5 at. % of boron and were characterized by reduced unit cell parameters. All observed binary and ternary phases demonstrated electrochemical ability. The unit cell parameters of the binary and ternary phases reduced after the delithiation.

The lithium mobility of the electrodes on the basis of the LiAl, Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, and Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> alloys was 0.16 Li/f.u., 0.52 Li/f.u., and 1.6 Li/f.u., respectively. The better results were obtained for the electrodes based on the B-doped alloys: 0.18 Li/f.u. for the LiAl<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>, 0.61 Li/f.u. for the Li<sub>3</sub>Al<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub>, and 1.8 Li/f.u. for the Li<sub>9</sub>Al<sub>4-y</sub>B<sub>y</sub> phase. In all cases the surface morphology of the electrodes after 50 cycles of delithiation was changed and became more porous. The small particles (80–500 nm) aggregation increased as a result of material amorphization and interaction of the electrode surface with electrolyte.

*Keywords:* synthesis, solid solution of the substitution, electrochemical delithiation, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2020

Прийнята до друку 18.05.2021