

УДК 546.3-866.711.682

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК Li_2CuGa та LiCu_2Ga

К. Зайцева*, Г. Дмитрів

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

Синтезовано та рентгенівським дифракційним методом порошку визначено склад і кристалічну структуру двох нових тернарних сполук: Li_2CuGa (структурний тип – Li_2AgSb , просторова група – $F\bar{4}3m$, параметр комірки – $a = 6,0942(7) \text{ \AA}$; $R_{\text{Br}} = 0,0789$, $R_{\text{F}} = 0,0482$) і LiCu_2Ga (структурний тип Cu_2MnAl , просторова група $Fm\bar{3}m$, параметр комірки – $a = 5,8964(8) \text{ \AA}$; $R_{\text{Br}} = 0,0711$, $R_{\text{F}} = 0,0311$).

Ключові слова: літій, купрум, галій, рентгенівський дифракційний метод порошку, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.082>

1. Вступ

Діаграму фазових рівноваг для потрійної системи Li-Cu-Ga сьогодні не побудовано, з літературних джерел відомо про існування однієї тернарної фази у цій системі $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ (структурний тип $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$, просторова група $Im\bar{3}$, символ Пірсона $cI160$) [1].

Сплави літію надалі залишаються перспективними матеріалами для анодів хімічних джерел струму [2], тому пошук нових літійвмісних інтерметалічних фаз та вивчення їх кристалічної структури були завданням нашого дослідження.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки складів Li_2CuGa та LiCu_2Ga синтезували в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону із наважок чистих компонентів (вміст основного компонента: літій $\geq 99,8$ мас. %, купрум та галій $\geq 99,99$ мас. %). Сплави гомогенізували за температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом двох місяців у танталових контейнерах, запаяних в евакуйовані кварцові ампули. Після відпалу сплави зберігали під шаром очищеної та зневодненої парафінової олії. Рентгенівські порошкові дифрактограми з синтезованих сплавів отримано на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0 М ($\text{FeK}\alpha$ -випромінювання). Одержані дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, бінарних та тернарних сполук, розрахованими за допомогою програми PowderCell [3].

Уточнення кристалічної структури сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga проводили методом порошку за дифрактограмами з використанням програми FULLPROF [4], за методом Рітвельда [5].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми зразків Li_2CuGa та LiCu_2Ga зображено на рис. 1. Умови дифракційних досліджень та результати уточнення структури сполуки наведено в табл. 1.

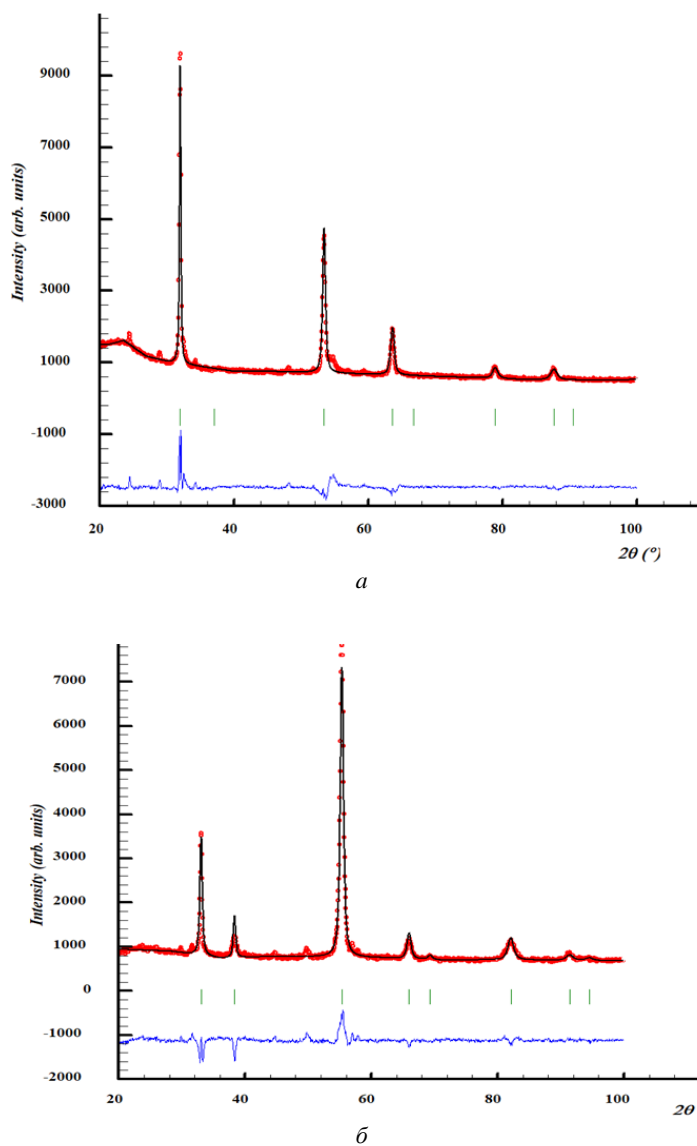


Рис. 1. Експериментальні (кружечки), розраховані (суцільна лінія) та різницеві (внизу) дифрактограми зразків складу: *a* – Li_2CuGa ; *b* – LiCu_2Ga

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (solid line) and difference (below) diffraction patterns of samples of composition: *a* – Li_2CuGa ; *b* – LiCu_2Ga

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga

Table 1

Experimental conditions and results of refining the structure of Li_2CuGa and LiCu_2Ga compounds

| | | |
|------------------------------------|---|---|
| Склад сполуки | Li_2CuGa | LiCu_2Ga |
| Структурний тип | Li_2AgSb | Cu_2MnAl |
| Просторова група | $F\bar{4}3m$ | $Fm\bar{3}m$ |
| Символ Пірсона | $cF24$ | $cF24$ |
| Параметри комірки a , Å | 6,0942(7) | 5,8964(8) |
| Об'єм комірки V , Å ³ | 226,33 | 205 |
| Дифрактометр | ДРОН-2.0 М | ДРОН-2.0 М |
| Випромінювання | Fe $K\alpha$ | Fe $K\alpha$ |
| Крок (град.) | 0,05° | 0,05° |
| $2\theta_{\text{макс}}$ | 87, 565 | 82,142 |
| Фактори достовірності | $R_{\text{Br}} = 0,0789$, $R_{\text{F}} = 0,0482$ | $R_{\text{Br}} = 0,0711$, $R_{\text{F}} = 0,0311$ |

Уточнення кристалграфічних параметрів тернарних фаз Li_2CuGa та LiCu_2Ga провели методом Рітвельда. Оскільки дифрактограма зразка Li_2CuGa та LiCu_2Ga дуже подібна до дифрактограм сполук Li_2AgIn (структурний тип – MnCu_2Al , просторова група – $Fm\bar{3}m$, параметр комірки – $a = 6,5681(5)$ Å) [6] і LiAg_2In (структурний тип – Li_2AgSb , просторова група – $Fd\bar{3}m$, параметр комірки – $a = 6,572(7)$ Å) [7], то для уточнення структури цих сполук взято координати атомів у сполуках системи $\text{Li}-\text{Ag}-\text{In}$. Координати атомів у структурі сполуки Li_2CuGa та LiCu_2Ga наведено у табл. 2 та 3. У структурах сполук усі атоми мають координаційні многогранники у вигляді ромбододекаедрів (рис. 2, 3).

Таблиця 2

Координати атомів у структурі сполуки Li_2CuGa

Table 2

Atomic coordinates for the structure of the Li_2CuGa compound

| Атом | ПСТ | x | y | z |
|------|-----|-----|-----|-----|
| Li1 | 4a | 0 | 0 | 0 |
| Li2 | 4c | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| Cu | 4b | 1/2 | 1/2 | 1/2 |
| Ga | 4d | 3/4 | 3/4 | 3/4 |

Таблиця 3

Координати атомів у структурі сполуки LiCu_2Ga

Table 3

Atomic coordinates for the structure of the LiCu_2Ga compound

| Атом | ПСТ | x | y | z |
|------|-----|-----|-----|-----|
| Li | 4b | 1/2 | 1/2 | 1/2 |
| Cu | 8c | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| Ga | 4a | 0 | 0 | 0 |

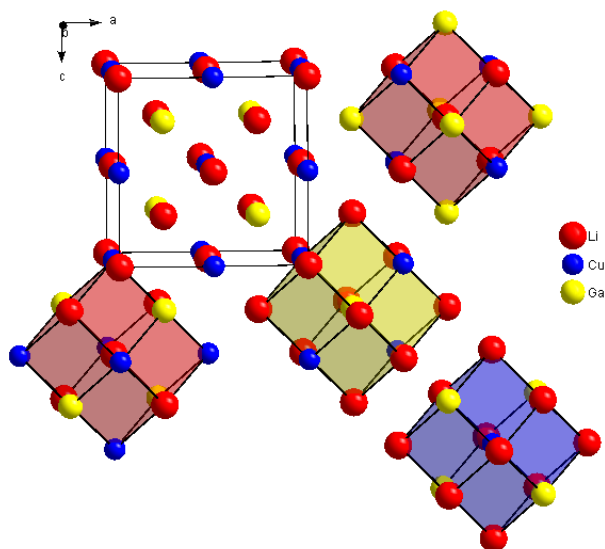


Рис. 2. Вміст елементарної комірки і координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Li_2CuGa

Fig. 2. The unit cell of the Li_2CuGa structure and the coordination polyhedra of atoms

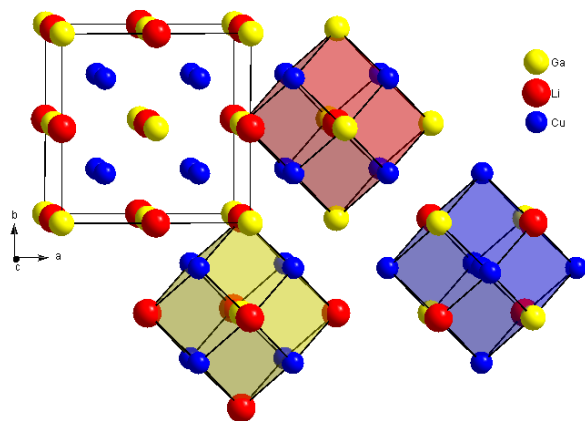


Рис. 3. Вміст елементарної комірки і координаційні многогранники атомів у структурі сполуки LiCu_2Ga

Fig. 3. The unit cell of the LiCu_2Ga structure and the coordination polyhedra of atoms

У системі Li–Cu–Ga утворюються дві тернарні сполуки Li_2CuGa та LiCu_2Ga зі співвідношенням компонентів 2:1:1 та 1:2:1, що є досить цікавим, оскільки атоми Li, Cu та Ga сильно відрізняються за природою (*s*-метал, *d*-метал та *p*-метал) та розмірами (металічні радіуси: Li – 1,52 Å; Cu – 1,28 Å; Ga – 1,35 Å). Незважаючи на це, у структурах обох сполук усім атомам відповідає аналогічна координація атомів – ромбододекаедр та ідентичні значення міжатомних відстаней: у структурі сполуки Li_2CuGa вісім відстаней довжиною 2,6389 Å та шість відстаней – 3,0471 Å; у структурі сполуки LiCu_2Ga вісім відстаней довжиною 2,5532 Å та шість відстаней – 2,9482 Å.

4. Висновки

У системі Li–Cu–Ga виявлено існування двох нових сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga . Сполука Li_2CuGa кристалізується в структурному типі Li_2AgSb , просторова група $F\bar{4}3m$, $a = 6,0942(7)$ Å. Сполука LiCu_2Ga кристалізується в структурному типі Cu_2MnAl , просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 5,8964(8)$ Å.

1. Теслюк М. Ю. Тернарні фази Лавеса в системах Li–Cu–Zn, Li–Cu–Ga та Li–Cu–Ge // Допов. Акад. наук УРСР. 1965. С. 1329–133.
2. Yang X., Peng Y., Hou J., Liu Y., Jian X. A review for modified Li composite anode: Principle, preparation and challenge // Nanotechnology Reviews. 2020. Vol. 9. P. 1610–1624. DOI: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0120>
3. Kraus W. Nolze G. PowderCell for Windows // Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin, 1999.
4. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse, France, 1990. P. 127.
5. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65–71.
6. Dmytriv G., Pauly H., Ehrenberg H., Pavlyuk V., Vollmar E. Homogeneity range of the NaTl-type Zintl phase in the ternary system Li–In–Ag // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 2825–2831. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.033>
7. Pavlyuk V., Dmytriv G., Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the LiAg_2In compound // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 3303–3307. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.005>

CRYSTAL STRUCTURE OF Li_2CuGa AND LiCu_2Ga COMPOUNDS**K. Zaitseva*, G. Dmytriv**

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: kateryna.zaitseva@lnu.edu.ua*

Lithium alloys continue to be promising materials for anodes of chemical current sources, so the search for new lithium-containing intermetallic phases and the study of their crystal structure were the task of our study.

In continuation of the study of the Li–Cu–Ga system, two alloys of Li_2CuGa and LiCu_2Ga were synthesized. The alloys were synthesized in an electric arc furnace in an atmosphere of purified argon from portions of pure components (content of the main component: Lithium ≥ 99.8 wt. %, copper and gallium ≥ 99.99 wt. %). The alloys were homogenized at 200 °C for two months in tantalum containers sealed in evacuated quartz ampoules. After annealing, the alloys were stored under a layer of purified and dehydrated paraffin oil. X-ray powder diffraction patterns from the synthesized alloys were obtained on a powder diffractometer DRON-2.0 M ($\text{FeK}\alpha$ -radiation).

By comparing the obtained diffractograms with previously studied alloys, it was assumed that the compounds Li_2CuGa and LiCu_2Ga will be isostructural with the phases Li_2AgIn and LiAg_2In . Based on these models, the crystal structure was refined by the Rietveld method: Li_2CuGa , (Li_2AgSb , $F\bar{4}3m$, $a = 6.0942$ (7) Å; $R_{Br} = 0.0789$, $R_F = 0.0482$); LiCu_2Ga (Cu_2MnAl , $Fm\bar{3}m$, $a = 5.8964$ (8) Å; $R_{Br} = 0.0711$, $R_F = 0.0311$).

In the Li–Cu–Ga system, two ternary compounds are formed with the ratio of components 2:1:1 and 1:2:1, which is quite interesting because Li, Cu and Ga atoms differ greatly by nature (*s*-metal, *d*-metal and *p*-metal) and size (metal radii: Li – 1.52 Å; Cu – 1.28 Å; Ga – 1.35 Å). Nevertheless, in the structures of both compounds all atoms have a similar coordination of atoms - rhombododecahedron and identical values of interatomic distances: in the structure of the compound Li_2CuGa eight distances with a length 2.6389 Å and six distances – 3.0471 Å; in the structure of the LiCu_2Ga compound there are eight distances with a length of 2.5532 Å and six distances with a length of 2.9482 Å.

Keywords: lithium, copper, gallium, X-ray powder diffraction method, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021

Прийнята до друку 10.06.2022