

УДК 546.3+621.355

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_2\text{Sn}_{3-y}$  ТА  $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-y}$

**В. Кордан, І. Тарасюк, О. Зелінська, 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, скануючої електронної мікроскопії, рентгенфлуоресцентної та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вивчено процеси електрохімічної інтеркаляції літію у структури інтерметалічних сполук  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3$  та  $\text{Ti}_2\text{Sn}$ . Двостадійне електрохімічне включення-заміщення літію у структуру простежується для інтерметаліду з більшим вмістом стануму. Утворений твердий розчин  $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_2\text{Sn}_{3-y}$  характеризується здатністю до оборотних реакцій деінтеркаляції/інтеркаляції літію. Бінарний інтерметалід  $\text{Ti}_2\text{Sn}$  під час інтеркаляції літію утворює твердий розчин заміщення  $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-y}$ . Це призводить до зменшення параметрів комірки досліджуваної фази та утворення проміжної фази літію зі станумом  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ . В обох випадках простежуємо значну зміну морфології поверхні зерен та аморфізацію зразків унаслідок включення літію. Розмір утворених  $\text{Li}$ -вмісних частинок становить 75–250 нм, частинки утворюють сфероподібні агрегати розміром не більше 800 нм.

*Ключові слова:* твердий розчин, електрохімічний синтез, інтеркаляція/деінтеркаляція літію, літій-іонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.117>

### 1. Вступ

Серед трендів сучасних наукових досліджень є синтез та пошук матеріалів, що здатні акумулювати, зберігати та перетворювати енергію. До енергоефективних матеріалів прикуто особливу увагу не лише виробників, а й екологів, які закликають до зменшення використання традиційного палива. Використовуючи хімічний тюнінг, можна створювати нові багатофункціональні матеріали чи суттєво покращувати характеристики існуючих. Інтерметаліди, що характеризуються шаруватою структурою, значною дефектністю чи великими пустотами, проявляють здатність до інтеркаляції/деінтеркаляції носіїв заряду, а отже, їх використовують в акумуляторах. Найважливішими вимогами до електродних матеріалів є збереження вихідної структури під час інтеркаляції/деінтеркаляції, велика сорбційна ємність, хімічна інертність до компонентів електроліту та екологічна безпечність [1, 2].

На електрохімічні процеси впливає багато факторів, найбільш важливими серед них є структурні особливості та елементний склад електродних матеріалів. За допомогою хімічного тюнінгу можна збільшити ємність таких електродів та зменшити вплив побічних процесів. Попередні дослідження [3–5] показали, що електрохімічне включення літію у структури станідів  $R_5\text{Sn}_3$  супроводжується утворенням надструктур типу  $\text{Hf}_5\text{CuSn}_3$  та проміжної фази літію зі станумом  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ .

Зміна структури та часткове заміщення *p*-елемента на літій також проявляється за електрохімічних процесів, де електрод містить алюміній, станум чи стибій [6–10].

Мета нашої статті – визначити механізм інтеркаляції літію у структури бінарних інтерметалідів  $Ti_2Sn_3$  і  $Ti_2Sn$ , провести фазовий аналіз утворених продуктів та вивчити здатність цих зразків до оборотної інтеркаляції/деінтеркаляції літію.

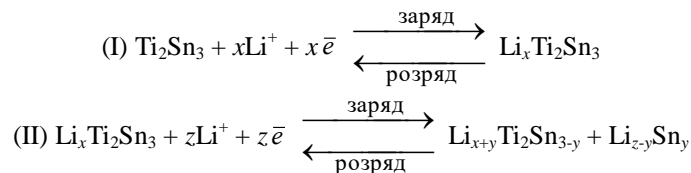
## 2. Матеріали та методика експерименту

Для реалізації мети дослідження методом електродугового сплавлення синтезували сплави складу  $Ti_{66,7}Sn_{33,3}$  та  $Ti_{40}Sn_{60}$  у електродуговій печі в атмосфері чистого аргону. Зразки для гомогенізації відпалили у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 2 місяців за 400 °С, гартування провели в холодній воді, не розбиваючи ампул. Масиви даних з порошкоподібних зразків одержали на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0М (FeK $\alpha$ -випромінювання). Фазовий аналіз сплавів та уточнення параметрів елементарних комірок виявлених фаз проводили методом найменших квадратів, використовуючи програми Powder Cell [11] та LATCON [12].

Електрохімічне літування проводили у прототипах акумуляторів “Swagelok-cell”. Як катодний матеріал використали порошок літій кобальтату  $LiCoO_2$  (структурний тип (СТ)  $NaFeO_2$ ). Досліджувані сплави виконували роль анода, для цього їх подрібнили, перетерли в порошок та спресували в таблетку масою ~0,3 г. Катод і анод були відокремлені сепаратором, виготовленим з пресованої целюлози. Кожний електродний шар та сепаратор змочили електролітом – 1 М розчином літій гексафлюорофосфату ( $Li[PF_6]$ ) у суміші з етиленкарбонатом та диметилкарбонатом 1:1. Процес заряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густини струму 1,5  $mA/cm^2$ , розряджання – за 1,0  $mA/cm^2$ . Електрохімічний синтез проводили з використанням двоканального гальваностата MТech G410-2 [13].

Морфологію поверхні зразків електродних матеріалів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), використовуючи електронні мікроскопи РЕММА-102-02 та Tescan Vega3 LMU. Для визначення якісного і кількісного складу електродів використовували методи енергодисперсійної рентгенівської (ЕДРС) та рентгенфлуоресцентної спектроскопії (спектрометр ElvaX Pro).

Кількість електрохімічно активного літію ( $x+y$ ) для електрода на основі  $Ti_2Sn_3$  є сумою кількості літію, що включається у порожнечі структури (I реакція), та літію, що частково заміщає атоми Sn (II реакція). Схему послідовних процесів можна зобразити як дві реакції:



## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Під час систематичного вивчення взаємодії компонентів у системах  $\{Li, Mg\}-Ti-Sn$ , а також областей гомогенності проміжних фаз у системі  $Ti-Sn$  [14] було підтверджено існування бінарних сполук сталого складу  $Ti_2Sn$  [15, 16]

(СТ  $\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$ , просторова група (ПГ)  $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3$  [16] (власний СТ, ПГ  $Cmca$ ) та утворення твердого розчину  $\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{Sn}_3$  [17]. Для дослідження електрохімічних властивостей, зокрема на предмет мобільності літію у структурах, було обрано сплави системи  $\text{Ti-Sn}$  складу  $\text{Ti}_{66,7}\text{Sn}_{33,3}$  та  $\text{Ti}_{40}\text{Sn}_{60}$ .

У таблиці подано інформацію про здатність до оборотного літування/делітування досліджених бінарних інтерметалідів. У випадку електрода на основі сполуки  $\text{Ti}_2\text{Sn}$  простежуємо утворення електрохімічно неактивної (необоротної) тернарної фази, що є твердим розчином заміщення стануму на літій. Утворення цього твердого розчину підтверджується результатами ЕДРС та від'ємним значенням зміни відносного об'єму  $\Delta V/V$ , %.

Параметри елементарних комірок виявлених фаз до та після електрохімічної інтеркаляції літію  
 Cell parameters of the observed phases before and after electrochemical intercalation of lithium

До літування	Після літування	$\Delta V/V$ , %	Li/ф.о.	Li, ат. %
<p><b><math>\text{Ti}_2\text{Sn}</math></b>  <math>a = 4,6596(3) \text{ \AA}</math>,  <math>c = 5,6918(6) \text{ \AA}</math>,  <math>V = 107,02(2) \text{ \AA}^3</math></p>	<p><b><math>\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-y}</math></b>  <math>a = 4,6506(3) \text{ \AA}</math>,  <math>c = 5,6770(6) \text{ \AA}</math>,  <math>V = 106,33(1) \text{ \AA}^3</math>;  <b><math>\text{Li}_{17}\text{Sn}_4^*</math></b>  <math>a = 19,632(1) \text{ \AA}</math>,  <math>V = 7567(1) \text{ \AA}^3</math></p>	-0,64	< 0,001	< 0,03
<p><b><math>\text{Ti}_2\text{Sn}_3</math></b>  <math>a = 5,9422(4) \text{ \AA}</math>,  <math>b = 19,907(1) \text{ \AA}</math>,  <math>c = 7,0130(9) \text{ \AA}</math>,  <math>V = 829,6(1) \text{ \AA}^3</math></p>	<p><b><math>\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_2\text{Sn}_{3-y}</math></b>  <math>a = 5,9305(8) \text{ \AA}</math>,  <math>b = 19,890(2) \text{ \AA}</math>,  <math>c = 7,002(1) \text{ \AA}</math>,  <math>V = 826,0(2) \text{ \AA}^3</math>;  <b><math>\text{Li}_{17}\text{Sn}_4^*</math></b>  <math>a = 19,685(2) \text{ \AA}</math>,  <math>V = 7627(2) \text{ \AA}^3</math></p>	-0,43	0,084	1,68

\* Слідові кількості фази.

Для бінарної фази  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3$  (рис. 1, а) простежуємо наявність двох плато під час заряду (злами на кривих в інтервалі часу ( $\tau$ ) 8 500–10 500 с), що свідчить про двостадійний механізм процесу літування: включення атомів літію у структуру фази та наступне часткове заміщення атомів Sn атомами Li. Зміна співвідношення між кількостями титану та стануму, згідно з результатами спектральних досліджень, чітко демонструє механізм утворення твердого розчину заміщення. На розрядних кривих також є декілька зламів, що пов'язані з процесами пасивації зерен та неоднорідною дифузією Li з об'єму анодного матеріалу. Максимальна кількість інтеркальованого літію у структуру  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3$  становить 0,084 Li/ф.о., що дорівнює близько 1,7 ат. %. Крім літію, існує можливість інтеркаляції магнію, що підтверджується утворенням твердого розчину включення  $\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{Sn}_3$ , оскільки літій

та магній є подібними за фізико-хімічними параметрами *s*-елементами. Зменшення ємності зразка зі зростанням кількості циклів пов'язане з побічними процесами взаємодії між зразком та електролітом, а також процесами заміщення, як, наприклад, утворення фази  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  з кубічною структурою типу  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$ , що є небажаним і робить процес включення літію частково необоротним, а отже, погіршуючи ємнісні характеристики матеріалу.

Цікаво, що спроба електрохімічного гідрування твердого розчину  $\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{Sn}_3$  була успішною, однак електрод швидко руйнувався через процеси гідролізу у лужному середовищі. Електрод на основі  $\text{Ti}_2\text{Sn}$  у прототипі нікель металогібридного хімічного джерела електричної енергії (ХДЄЕ) також проявляв здатність до електрохімічного гідрування, однак активно аморфізувався та окиснювався.

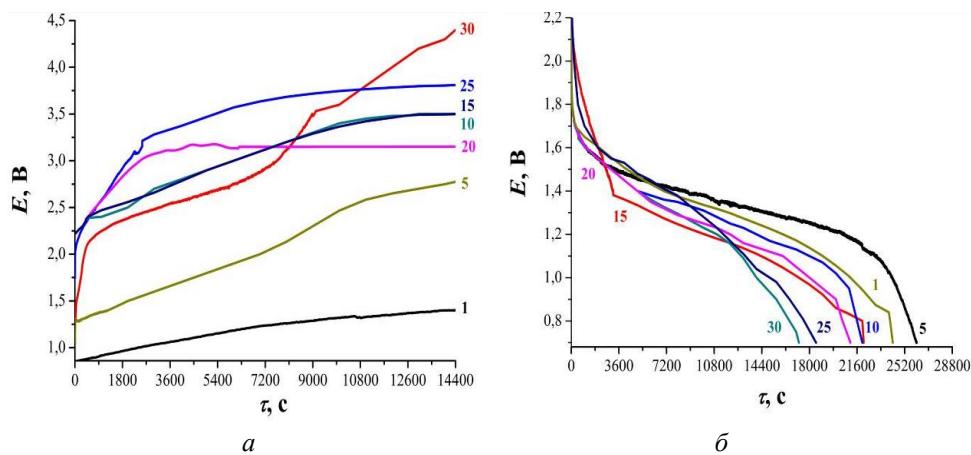


Рис. 1. Вибрані зарядні (а) та розрядні (б) криві для прототипу ХДЄЕ з електродом на основі  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3$   
Fig. 1. Selected charge (a) and discharge (b) curves for the battery prototype with the  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3$ -based electrode

Утворений твердий розчин  $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-y}$  є прикладом того, як під час інтеркаляції літію ми можемо отримати частково аморфізований матеріал. Під час заряджання прототипу ХДЄЕ відбувається лише процес заміщення, оскільки розмір порожот у структурі  $\text{Ti}_2\text{Sn}$  є набагато меншим, ніж потрібно для втілення атомів  $\text{Li}$ . Результати рентгенофазового аналізу зразка після літування свідчать про збереження вихідної структури з меншими параметрами елементарної комірки внаслідок утворення твердого розчину  $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-y}$  та появу невеликої кількості нової фази  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ . Проте змінилась морфологія поверхні матеріалу (рис. 2.) та склад зерен (ділянки без агрегації) на користь титану через часткове заміщення стануму на літій. Загальний склад зразків, згідно з результатами енергодисперсійної та рентгенфлуоресцентної спектроскопії, практично не змінився.

Щоб проаналізувати, як змінюється морфологія поверхні зерен зразків до та після електрохімічного включення літію, ми провели дослідження з подрібненими в агатовій ступці у порошок сплавами (розмір зерен 3–35 мкм) у середовищі гексану з подальшим просіюванням через лабораторне сито (<5 мкм). На СЕМ-зображеннях після інтеркаляції літію ми простежували подібні процеси аморфізації та подальшу агрегацію малих частинок.

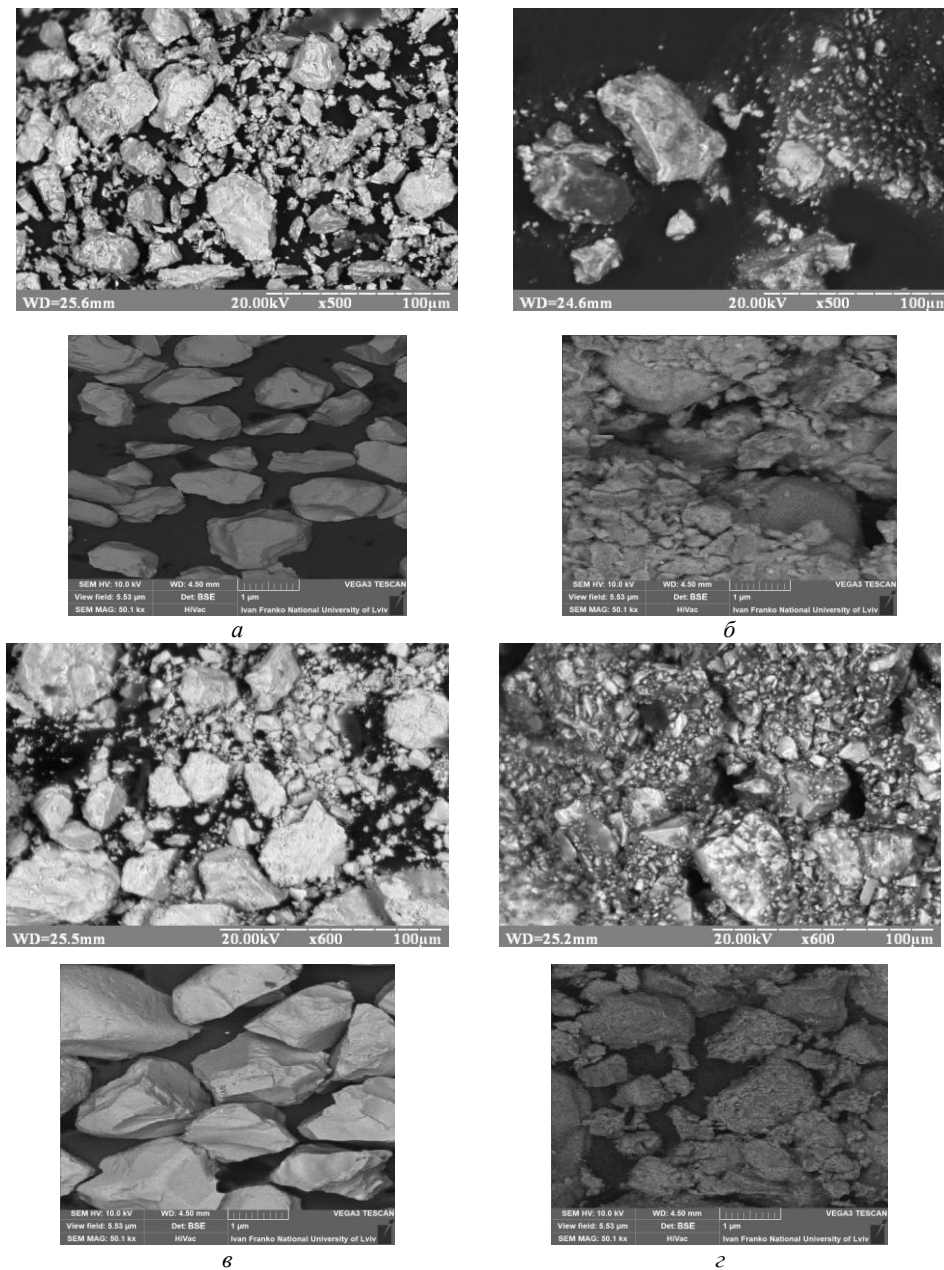


Рис. 2. СЕМ-зображення порошків електродних матеріалів на основі  $Ti_2Sn$  (*a* – вихідний,  $Ti_{65,7}Sn_{34,3}$ ; *б* – після електрохімічного включення літію,  $Ti_{66,8}Sn_{33,2}$ ) та  $Ti_2Sn_3$  (*в* – вихідний,  $Ti_{42,1}Sn_{57,9}$ ; *г* – після електрохімічного включення літію,  $Ti_{45,6}Sn_{54,4}$ ) з електронних мікроскопів РЕММА-102-02 (верхнє) і Tescan Vega3 LMU (нижнє)

Fig. 2. SEM-images of the powders of electrode materials based on  $Ti_2Sn$  (*a* – initial,  $Ti_{65,7}Sn_{34,3}$ ; *b* – after the electrochemical lithiation,  $Ti_{66,8}Sn_{33,2}$ ) and  $Ti_2Sn_3$  (*c* – initial,  $Ti_{42,1}Sn_{57,9}$ ; *d* – after the electrochemical lithiation,  $Ti_{45,6}Sn_{54,4}$ ) from electron microscopes REMMA-102-02 (top) and Tescan Vega3 LMU (bottom)

За невеликого збільшення (у 500–600 разів) важко інтерпретувати однорідність та розмірні характеристики зерен, тоді як за збільшення у 50–100 разів бачимо, що розмір утворених частинок (рис. 2, в, з) становить 75–250 нм. Розмір сфероподібних агрегатів на основі цих частинок не перевищує 800 нм. Модифікація поверхні та подрібнення зерен може бути корисним для отримання наноматеріалів. Ми вважаємо, що промивання порошку електродів неполярним розчинником для видалення компонентів електроліту дає можливість отримати Li-вмісні нанопорошки з контрольованим розміром частинок, які важко або неможливо отримати традиційним синтезом.

#### 4. Висновки

Синтезовані тернарні фази  $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_2\text{Sn}_{3-y}$  та  $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-y}$  як анодні матеріали демонструють різну здатність до виділення літію за розрядження ХДЕЕ. Головною причиною цього є різна кристалічна структура, що визначає здатність окремих атомів до мобільності в порожнинах та каналах. Важливим чинником, що впливає на мобільність літію та ємність ХДЕЕ, є стан поверхні електродів. Аморфізація та пасивація компонентами електроліту електродів негативно впливають на ємність, оскільки потребує додаткових затрат енергії для активації поверхні та руйнування адсорбованої інтерфази. Внаслідок аморфізації зерен утворюються тернарні літій-вмісні фази з діаметром частинок 75–250 нм. Розміри сфероподібних агрегатів на основі цих частинок не перевищують 800 нм.

Роботу виконано в рамках теми ХН-13Нр (номер державної реєстрації 0121U107937).

1. Vincent C. A., Scrosati B. Modern batteries: an introduction to electrochemical power sources: 2nd edn. Arnold. London, 1997.
2. Besenhard J. O. Handbook of battery materials. Wiley–VCH, Weinheim, 1999.
3. Stetskiv A., Kordan V., Tarasiuk I., Zelinska O., Pavlyuk V. 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(1/2). P. 106–111. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma7.0282>
4. 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>
5. Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A., Pavlyuk V. Lithiation and magnesiumation 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>
6. Kordan V., Zelinska O., Tarasiuk I., Serkiz R., Pavlyuk V.  $\text{LaSn}_3$ -based solid solutions as new electrode materials for Li-ions batteries // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59 (1). P. 115–122 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.115>
7. Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V., Oshchapovsky I., Serkiz R. Electrochemical lithiation of the  $\text{Ti}_5M_3$ ,  $\text{Ti}_3M$  and  $\text{Zr}_3M$  ( $M = \text{Sn, Sb}$ ) binary intermetallics // Chem. Met. Alloys. 2016. Vol. 9(1/2). P. 84–91. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma9.0327>

8. 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. Iss. 58 (1). P. 108–116 (in Ukrainian).
9. Kordan V., Pavlyuk V., Zelinska O. Electrochemical lithiation of magnesium and tin // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2016. Iss. 57 (1). P. 148–154 (in Ukrainian).
10. 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. Iss. 60 (1). P. 127–139 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.127>
11. King G., Schwarzenbach D. Latcon. Xtal3.7 System. (Eds.: Hall S. R., Boulay du D. J., Olthof-Hazekamp R.). University of Western Australia, Perth, 2000.
12. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
13. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
14. Okamoto H. Sn–Ti (Tin–Titanium) // J. Phase Equilib. Diff. 2010. Vol. 31(2). P. 202–203. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2>
15. Chunlei L., Klotz U. E., Uggowitzer P. J., Löffler J. F. Thermodynamic Assessment of the Sn–Ti System // Monatsh. Chem. 2005. Vol. 136(11). P. 1921–1930. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x>
16. Künnen B., Jeitschko W., Kotzyba G., Mosel B. D. Crystal structure and properties of the titanium stannide  $Ti_2Sn_3$  // Z. Naturforsch. 2000. Vol. 55. P. 425–429. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200034006>
17. Kordan V., Zelinska O., Tarasiuk I., Zelinskiy A., Serkiz R., Pavlyuk V. Isothermal section of the Mg–Ti–Sn phase diagram at 400 °C // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Iss. 61 (1). P. 22–35 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.022>

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE $Li_{x+y}Ti_2Sn_{3-y}$ AND $Li_yTi_2Sn_{1-y}$ SOLID SOLUTIONS

V. Kordan\*, I. Tarasiuk, O. Zelinska, 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 lithiation of  $Ti_2Sn$  (structure type  $Co_{1.75}Ge$ , space group  $P6_3/mmc$ ) and  $Ti_2Sn_3$  (own structure type, space group  $Cmca$ ) intermetallic compounds was investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, X-ray fluorescent spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The alloys were synthesized by arc melting of pure components under purified argon atmosphere and further annealing of the alloys at 400 °C for 2 month in sealed evacuated silica tubes with quenching into cold water. Electrochemical lithiation/delithiation of the studied electrodes was carried out in the two-electrode battery model “Swagelok-cell”. A powder of the  $LiCoO_2$  ceramic was used as the cathode material. The anode and cathode materials were separated by pressed cellulose. 1 M  $Li[PF_6]$  solution in a mixture of aprotic solvents was used as the electrolyte. X-ray phase analysis was carried out on powder data obtained on automatic diffractometer DRON-2.0M ( $FeK_\alpha$ -radiation). The process of the  $Li_{x+y}Ti_2Sn_{3-y}$  phase lithiation consisted of two stages: inclusion of Li and partial substitution of Sn by Li.

We observed only partial substitution in the case of the  $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{Sn}_{1-y}$  phase. The unit cell parameters of the investigated phases reduced after the lithiation. Morphology of the surface of the studied electrodes was studied using scanning electron microscopes TESCAN Vega3 LMU and REMMA-102-02. Quantitative composition of the powders was studied using Oxford Instruments energy dispersive X-ray analyser (Aztec ONE system). X-ray fluorescent spectroscopy (spectrometer ElvaX Pro) was used for investigation of the integral composition of electrodes before and after lithiation. A composition of the grains after lithiation changed in favour of titanium. The amount of deintercalated lithium was 0.084 per formula unit for the  $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_2\text{Sn}_{3-y}$  phase. Nanoparticles with the size of 75–250 nm (SEM-method) were formed by reducing of the grains of the electrodes. The small aggregates (< 800 nm) were formed based on these particles as a result of material amorphization and interaction of the electrode surface with the electrolyte.

*Keywords:* solid solution, scanning electron microscopy, electrochemical synthesis, intercalation/deintercalation of Li, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії: 01.11.2021

Прийнята до друку: 10.06.2022