

УДК 546.3+621.355

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА СПОЛУКИ LiAl_3B_x . ВПЛИВ БОРУ НА ДЕІНТЕРКАЛЯЦІЮ ЛІТІЮ

В. Кордан*, В. Мілашюс, І. Тарасюк, 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, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вперше знайдено новий інтерметалід LiAl_3B_x , $x = 0,6$ ($a = 4,042(1)$ Å, структурний тип CaTiO_3 , просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $cP5$) визначено кристалічну структуру та вивчено процеси електрохімічної деінтеркаляції літію, методами квантово-хімічних розрахунків інтерпретовано електронну структуру сполуки. Під час електрохімічних процесів досліджений інтерметалід проявляє здатність до екстракції літію завдяки утворенню октаедричного каркасу аніона $[\text{Al}_6\text{B}]^{\delta-}$ (енергія взаємодії між атомами алюмінію та бору становить 3,341 eВ), який сприяє виділенню літію. Після процесів деінтеркаляції/інтеркаляції літію простежується збільшення пористості поверхні електрода та агрегації маленьких частинок на основі електрода з компонентами електроліту.

Ключові слова: інтерметалічна сполука, синтез, кристалічна та електронна структура, електрохімічна деінтеркаляція, літій-іонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.064>

1. Вступ

Інтерметалічні сполуки, тверді розчини та композити на основі легких компонентів, таких як літій, алюміній та бор, широко застосовують у сфері надлегких конструкційних матеріалів та авіації. Сполуки із високим вмістом літію є цікавими як матеріали електродів хімічних джерел електричної енергії (ХДЖЕ).

Електроди на основі фаз системи $\text{Li}-\text{Al}$ характеризується великими значеннями теоретичної ємності: LiAl – 993 мА·год/г; Li_3Al_2 – 1 490 мА·год/г; Li_9Al_4 – 2 235 мА·год/г. Електрохімічні характеристики матеріалів залежать від легування та умов термічної обробки [1–4]. У науковій праці [5] ми показали вплив легування бором бінарних інтерметалідів системи $\text{Li}-\text{Al}$ на циклічну стабільність та ємнісні характеристики матеріалу. Електронна структура інтерметаліду $\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$ показує утворення полікатіонних $\{\text{Li}\}^{\delta+}$ та і поліаніонних шарів $\{\text{Al}, \text{B}\}^{\delta-}$, що сприяють електрохімічній екстракції літію [6, 7]. Утворення надструктури типу CaTiO_3 за рахунок включення літію в октаедричні пустоти структури AuCu_3 та вплив легуючих компонентів на розрядну ємність електродних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{LaSn}_{3-x}\text{M}_x$ обговорено в праці [8]. Електрохімічна інтеркаляція носіїв заряду відбувається у вакантні октаедричні пустоти та канали кристалічної структури [9, 10].

Мета нашого дослідження – визначити кристалічну структуру нового інтерметаліду, з’ясувати вплив бору на електронну структуру сполуки та здатність до деінтеркаляції літію із кристалічної структури фази LiAl_3B .

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження синтезували сплави області високого вмісту алюмінію (65–80 ат. %), літію (15–30 ат. %) та бору (5–10 ат. %) в електродуговій печі в атмосфері чистого аргону. Чистота компонентів для синтезу становить: Al – 99,99 мас. %; Li – 99,9 мас. %; B – 96 мас. % основного компонента. Сплавляння пресованої таблетки проводили із чистих компонентів. Для гомогенізації зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах упродовж місяця при 200 °C без гартування. Рентгенівський масив даних одержали на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання). Фазовий аналіз зразків проводили з використанням програми PowderCell [11]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [12].

Електрохімічну деінтеркаляцію проводили у двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії “Swagelok-cell”. Досліджений сплав складу $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$, який містив найбільшу кількість очікуваної фази, змочений електролітом (1 М розчин літій гексафлюорофосфату $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші апротонних розчинників етиленкарбонату та диметилкарбонату 1:1), виконував роль катодного матеріалу (за процесів розрядження). Як анод використали пластинку металічного літію. Дослідження проводили за густини струму 0,1 mA/cm^2 з використанням двоканального гальваностата MTech G410-2 [13]. До та після електрохімічної деінтеркаляції літію їх досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) для порівняння морфології та розмір зерен кристалітів електродів. Порошки наносили на графітізовану електропровідну плівку та продували потоком інертного газу (He). Кількісний аналіз (співвідношення Al/B для фаз) проводили на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU з використанням енергодисперсійного рентгенівського аналізатора Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20.

Розрахунковий метод TB-LMTO-ASA інтегрує метод лінійної комбінації атомних орбіталей у апроксимації молекулярних орбіталей. Програмний пакет TB-LMTO-ASA [14–17] дає можливість оцінити функцію електронної локалізації (ELF), інтерпретуючи значення якої можна використати для визначення електронної густини в площині чи в просторі та пояснення будови хімічного зв’язку. Моделювання густини станів (DOS) дає можливість прогнозувати домінуючий тип хімічного зв’язку чи деякі фізико-хімічні властивості матеріалів.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Під час систематичного вивчення взаємодії у системі Li–Al–B в області високого вмісту алюмінію виявлено сполуку із перовскітною кристалічною структурою. Варто зазначити, що сполуку LiAl_3B_x легше було виявити у двокомпонентній фазовій області, утвореній твердим розчином на основі алюмінію $\text{Al}_{1-x}\text{Li}_x\text{B}_y$ та LiAl_3B_x . У випадку сплавів, що містять твердий розчин $\text{LiAl}_{1-x}\text{B}_x$ (СТ NaTl, $Fd \bar{3}m$), ми простежуємо сполуки із високим вмістом кисню та карбону, тобто фази легко окиснюються та гідролізують. Фазовий аналіз показав утворення

тернарної сполуки LiV_xAl_3 зі структурою кубічного перовскіту. Фазовий склад і зображення мікроструктури поверхні наведено на рис. 1. Згідно з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДРС), склад сполуки є близьким до $\text{LiAl}_3\text{V}_{0,6}$, тобто заповнення октаедрів є лише на 60 %.

Параметр комірки a сполуки LiAl_3V_x дорівнює $4,042(1)$ Å. Це значення є більшим, ніж для стабілізованої електрохімічними процесами фази LiAl_3 ($a = 4,010$ Å), що підтверджує включення бору. Ми припускаємо, що тернарна сполука може мати змінний склад (2–3 ат. % V), оскільки параметри комірки для різного складу сплавів змінюються [18].

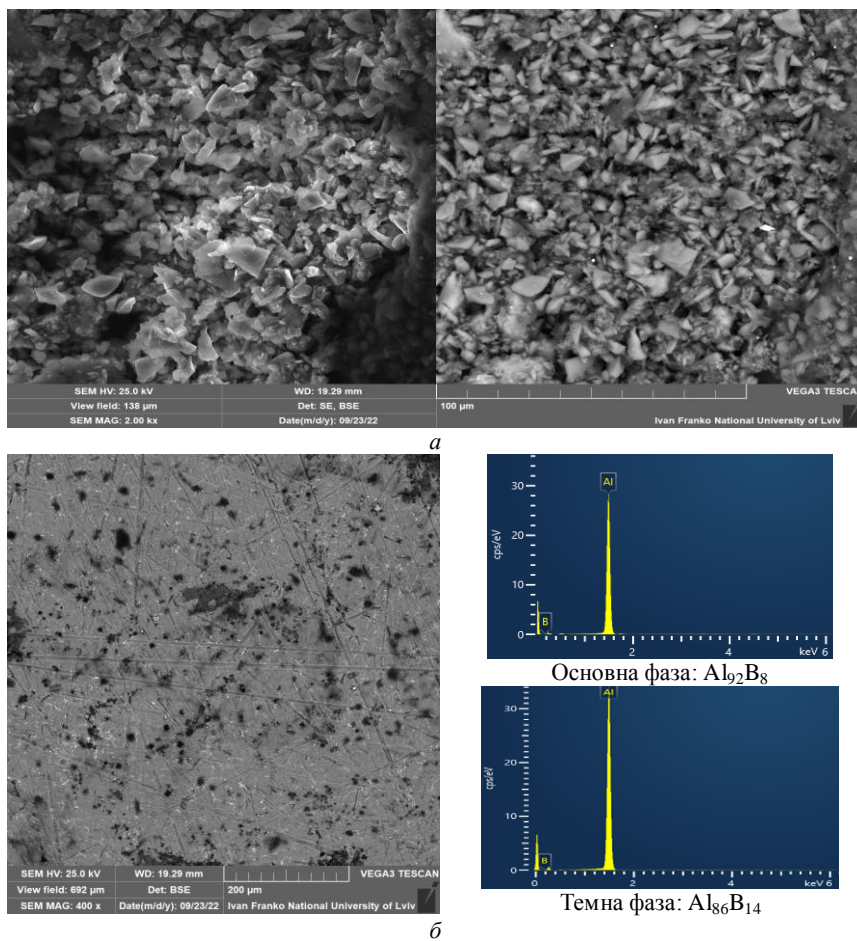


Рис. 1. СЕМ-зображення полікристалічного зразка складу $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ (а); мікроструктура поверхні сплаву і результати ЕДРС (без вмісту Li) (б)

Fig. 1. SEM-image of polycrystalline $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ sample (a); microstructure of the surface and results of EDX analysis (without Li) (b)

Уважаємо, що сполука LiAl_3 є термодинамічно нестабільною, однак може стабілізуватися домішкою, тому ми провели розрахунки функції електронної локалізації, ізоповерхні та густини станів для інтерпретації умови утворення. На рис. 2, *a* наведено графічне зображення розподілу функції електронної локалізації у кристалічній структурі цієї кубічної тернарної сполуки. Очевидно, що є кореляція між концентруванням електронної густини та значеннями електронегативності для атомів.

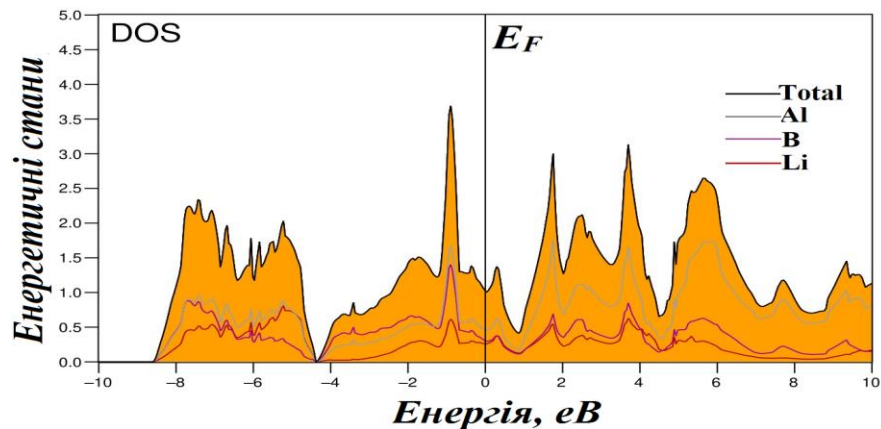
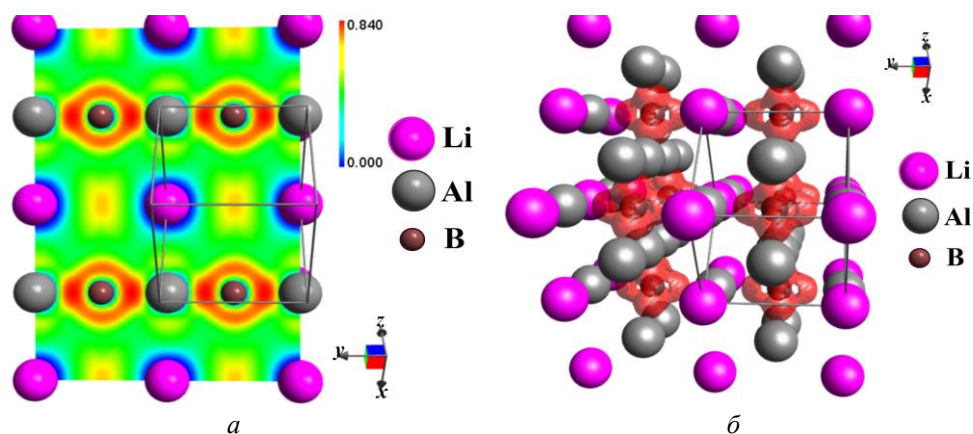


Рис. 2. Функція електронної локалізації для сполуки LiAl_3B (*a*); зображення ізоповерхні функції електронної локалізації (*b*); діаграма густини енергетичних станів для сполуки LiAl_3B (*c*)
Fig. 2. Electron localization function for LiAl_3B compound (*a*); Isosurfaces of electron localization function (*b*); Density of states for LiAl_3B compound (*c*)

Атоми літію в сполуках з переважно іонним зв'язком перебувають у частково іонізованому стані $\text{Li}^{\delta+}$. Атоми алюмінію утворюють каркас октаедра, включення бору підвищує електронну густину в об'ємі. Найбільше ковалентне зв'язування відбувається між атомами алюмінію та бору: $-\text{іСОНР}(\text{Al}-\text{Al}) = 0,401 \text{ eВ}$; $-\text{іСОНР}(\text{Li}-\text{Al}) = 0,300 \text{ eВ}$; $-\text{іСОНР}(\text{B}-\text{Al}) = 3,341 \text{ eВ}$.

Функція електронної локалізації характеризується найбільшим значенням на атомах бору, що займають центри октаєдрів з атомів алюмінію. Таке концентрування простежується у підвищеній взаємодії між цими атомами та утворенні псевдо-аніона $[\text{Al}_6\text{B}]^{\delta-}$. Підвищена енергія взаємодії спричиняє зменшення міжатомної віддалі $d_{\text{B-Al}} = 2,063 \text{ \AA}$. На рис. 2, б є графічне зображення ізоповерхні функції електронної локалізації. Підвищену ковалентну взаємодію показано шістьма об'ємними еліпсоїдами. Така модель електронної структури є для повністю впорядкованої моделі складу LiAl_3B .

Ці псевдо-аніони є обмеженими у просторі, тобто не утворюють об'ємні каркаси. Ми вважаємо, що завдяки частці іонного зв'язку збільшуватиметься здатність до екстракції літію. На рис. 2, в наведено діаграму заселеності енергетичних станів. Перекривання індивідуальних енергетичних станів наявне в усіх областях діаграми та підтверджує, що стабілізація сполуки LiAl_3 бором є енергетично вигідною. Домінуючий тип зв'язку у сполуці є металічний, однак з деякою часткою іонно-ковалентного.

На рис. 3 зображено зміну морфології поверхні полікристалічного зразка після електрохімічних процесів. Порівнюючи із рис. 1, бачимо дуже значну агрегацію. Вона стосується тих ділянок, де домінуючою фазою є твердий розчин на основі алюмінію. Темніші ділянки (BSE-детектор), що відповідають зернам нової сполуки, навпаки, піддалися значній аморфізації.

Розміри частинок є меншими за 1 мкм. Елементний розподіл демонструє значну адсорбцію компонентів електроліту саме в агрегатах на основі перовскітної фази. Сорбція іонів солі LiPF_6 поверхнею зумовлена також великою площею частинок.

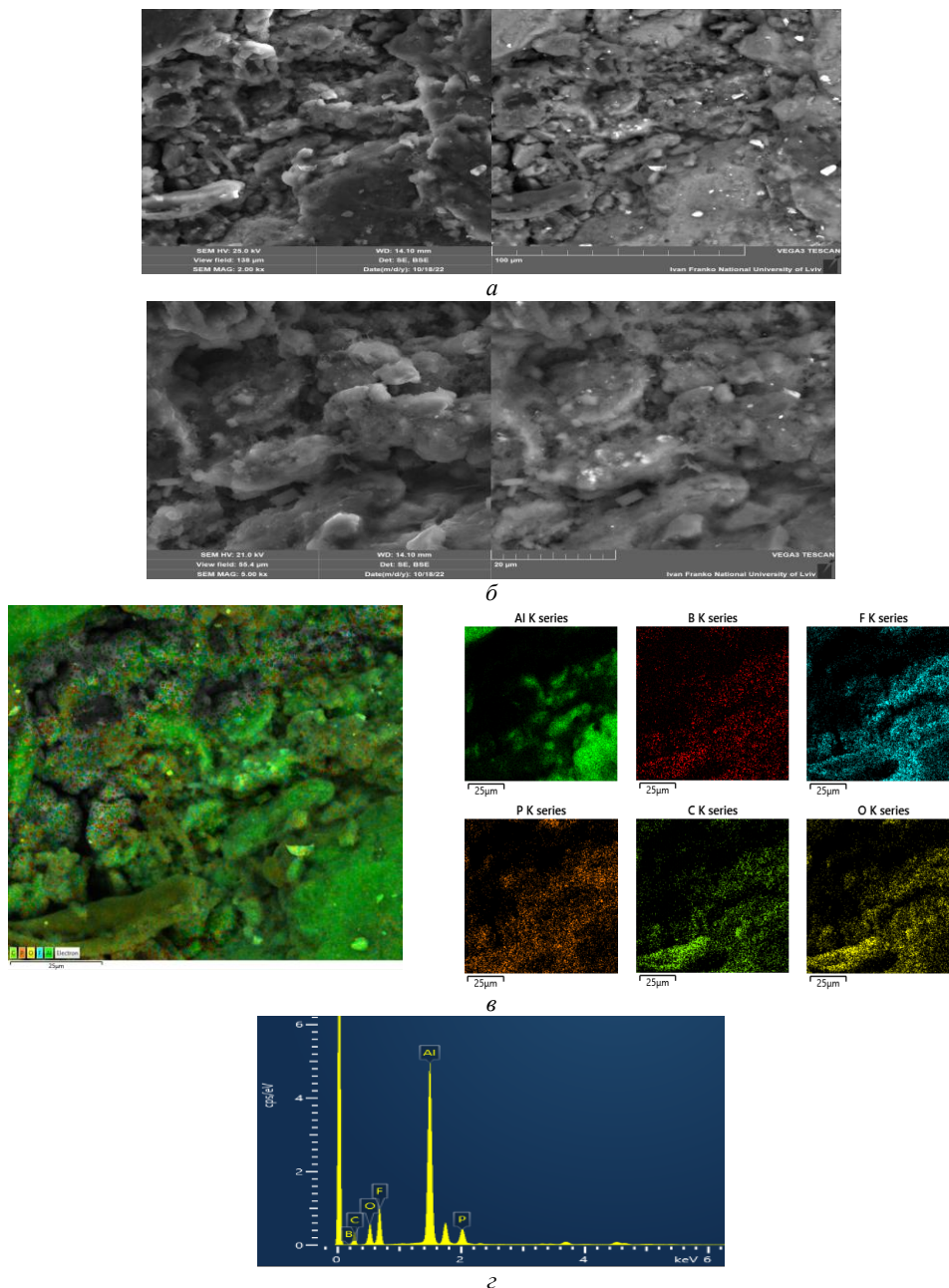


Рис. 3. СЕМ-зображення полікристалічного зразка $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ після деінтеркаляції літію за збільшення 2 000 (а) та 5 000 (б); елементний розподіл по поверхні електрода на основі $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ після деінтеркаляції літію (в); ЕДРС-спектр зразка (г)
Fig. 3. SEM-image of polycrystalline $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ sample after delithiation at magnification 2 000 (a) and 5 000 (b); elemental mapping on the electrode surface on the basis of $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ after deintercalation of Li (c); EDX-spectra of the sample (d)

Варто зазначити, що на підтвердження особливої електрохімічної взаємодії саме нової сполуки LiAl_3B_x є підвищений вміст бору, аналогічно як на рис. 1. Під час вимірювання електрохімічних властивостей нової фази простежено здатність до деінтеркаляції літію з кристалічної структури. На рис. 4 зображено зарядну та розрядну криві з електродом на основі $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ фази. Вимірювання характеристик ХДЕЕ почали із процесів заряджання (деінтеркаляція літію зі структури LiAl_3B_x фази). На зарядній та розрядній кривих є два основні плато, що характеризують дві електрохімічно активні фази, які містяться у зразках, а також менші злами, що характеризують побічні процеси, що пов'язані із пасивацією електрода (рис. 3), а також реакції розкладу-заміщення, особливо це стосується фази на основі алюмінію. Вміст літію перераховано, керуючись номінальним складом електрода $\text{LiAl}_3\text{B}_{0,6}$. Приблизний склад дефектної фази після деінтеркаляції літію становить $\sim\text{Li}_{0,89}\text{Al}_3\text{B}_{0,6}$. Твердий розчин на основі алюмінію $\text{Al}_{1-x}\text{Li}_x\text{B}_y$ теж проявляє здатність до деінтеркаляції літію, однак менше виражено. Процеси інтеркаляції-деінтеркаляції літію у структуру металічного алюмінію ми дослідили раніше [18], кількість електрохімічно активного літію становить 1,1 ат. %.

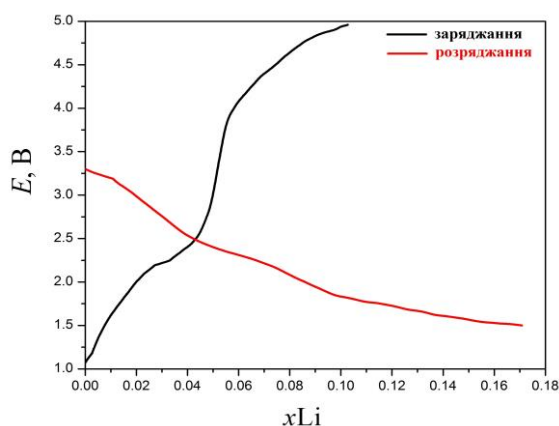


Рис. 4. Зарядна та розрядна криві для прототипу ХДЕЕ з катодом на основі $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ сплаву

Fig. 4. Charge and discharge curve for battery prototype with cathode based on the $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ alloy

4. Висновки

Уперше знайдено нову інтерметалічну сполуку LiAl_3B_x , $x = 0,6$ (СТ CaTiO_3 ПГ $Pm-3m$, СП $cP5$, $a = 4,042(1)$ Å). Комплексом фізико-хімічних методів визначено її кристалічну структуру, вивчено процеси електрохімічної деінтеркаляції літію. Здатність до деінтеркаляції літію зумовлена наявністю іонно-ковалентного зв'язку катіонів $\text{Li}^{\delta+}$ та аніонів $[\text{Al}_6\text{B}]^{\delta-}$, що підтверджено квантово-хімічними розрахунками. Після процесів деінтеркаляції/інтеркаляції літію простежується збільшення пористості поверхні електрода та агрегації маленьких частинок на основі електрода з компонентами електроліту.

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. *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: [10.1088/1757-899X/182/1/012011](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 Al₂Cu // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 507–513. DOI: [10.1016/j.ssi.2005.12.007](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](https://doi.org/10.1149/1.2133098)
5. *Kordan V., Milashius V., Tarasiuk I., Dmytriv G., Pavlyuk V.* Electrochemical delithiation of the binary LiAl, Li₃Al₂, Li₉Al₄ and boron-doped phases // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Vol. 62. P. 77–87 (in Ukrainian). DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.077>
6. *Milashius V. E., Kordan V. M., Pavlyuk V. V.* Influence of boron on the process of the electrochemical delithiation Li₉A_{4-x}B_x // *Coll. Abstr. XX Sci. Youth Conf. “Problem and achievements of the modern chemistry”*. Odessa, 2018. P. 75 (in Ukrainian).
7. *Milashius V., Kordan V., Tarasiuk I., Dmytriv G., Pavlyuk V.* Influence of boron on the electrochemical delithiation of Li_xAl_y phases // *Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd.* Lviv, 2019. P. 142.
8. *Kordan V., Zelinska O., Tarasiuk I., Serkiz R., Pavlyuk V.* LaSn₃-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: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.5901.115>
9. *Stetskiv A., Kordan V., Tarasiuk I., Zelinska O., Pavlyuk V.* Structural peculiarities and electrochemical properties of R₃M₃ (R = La, Gd; M = Ge, Sn) doped by lithium // *Chem. Met. Alloys*. 2014. Vol. 7. P. 106–111. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma7.0282>
10. *Balińska A., Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V.* Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr₅Sn₃ // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19(8). P. 2481–2490. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2895-7>
11. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
12. *King G., Schwarzenbach D., Hall S. R.* et al. Latcon. Xtal3.7 System: University of Western. Australia, 2000.
13. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
14. *Andersen O. K.* Linear methods in band theory // *Phys. Rev. B*. 1975. Vol. 12. P. 3060–3083. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
15. *Andersen O. K., Jepsen O.* Explicit, first-principles tight-binding theory // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 2571–2574. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2571>
16. *Andersen O. K., Pawłowska Z., Jepsen O.* Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si // *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 34. P. 5253–5269. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5253>
17. *Milashius V., Kordan V., Hubai A., Tarasiuk I., Dmytriv G., Pavlyuk V.* Crystal and electronic structure of LiB_xAl₃ // *Book of Abstr. III Int. (XIII Ukr.) Sci. Conf. Stud. Young Scientist “Chemistry Current Problems”*. Vinnytsia, 2020. P. 55.
18. *Kordan V., Zhyshkovich 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>

**ELECTRONIC STRUCTURE OF LiAl_3B_x COMPOUND.
EFFECT OF BORON ON LITHIUM DEINTERCALATION****V. Kordan^{*}, V. Milashius, I. Tarasiuk, V. Pavlyuk***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua*

The crystal and electronic structure of new ternary compound LiAl_3B_x , $x = 0.6$ ($a = 4.042(1)$ Å, structure type CaTiO_3 , space group $Pm-3m$, Pearson's symbol $cP5$) was determined at first time. The process of electrochemical delithiation of was investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The samples (ingots) 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 evacuated silica tubes without quenching. Electrochemical delithiation of the sample, which served as cathode material, was carried out in the two-electrode prototype of the batteries "Swagelok-cell". The battery prototype consisted of a negative electrode based on the sheet metallic-Li. Qualitative and quantitative composition of the observed phases was studied using scanning electron microscope TESCAN Vega3 LMU (Oxford Instruments energy dispersive X-ray analyser, Aztec ONE system). SE-detector characterizes the morphological contrast of the studied surface, BSE-detector characterizes the contrast of the surface phases with different filled of elements. X-ray phase analysis (automatic diffractometer DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation) showed that studied alloy contained the expected phase LiAl_3B_x and solid solution on the basis of Al ($\text{Al}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{B}_y$). An electronic structure of the compound was interpreted by the methods of quantum chemical calculations. During the electrochemical processes of research, the intermetallics shows the ability to extract lithium due to the formation of an octahedral framework of the $[\text{Al}_6\text{B}]^{\delta-}$ anion (the interaction energy between B and Al is 3.341 eV), which improves the extraction of lithium ($\text{Li}^{\delta+}$). An increasing of porosity of the electrode surface and aggregation of small particles on the base of the electrode with electrolyte components is observed after lithium deintercalation/intercalation processes.

Keywords: intermetallic compound, synthesis, crystal and electronic structure, electrochemical delithiation, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2022
Прийнята до друку 17.05.2023