

УДК 620.91

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ЛІТУВАННЯ МАГНІЮ ТА ОЛОВА

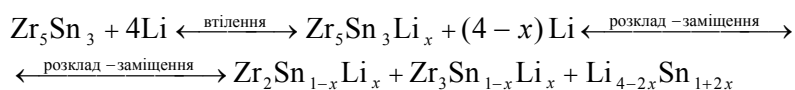
В. Кордан, В. Павлюк, О. Зелінська

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kordan50@gmail.com*

Методами рентгенофазового аналізу та електрохімічної інтеркаляції досліджено процеси електрохімічного втілення літію у структури магнію та олова. На підставі рентгенівських даних уточнено параметри елементарних комірок виявлених фаз до електрохімічного літування та після. Унаслідок електрохімічного втілення літію в структуру магнію простежується утворення твердого розчину $MgLi_x$, який згодом частково руйнується з утворенням проміжної фази Li_3Mg_5 . Електрохімічне літування олова приводить до утворення проміжної фази Li_5Sn_2 і, ймовірно, частково заміщуються атоми стануму на атоми літію у структурі металу.

Ключові слова: магній, олово, літій, електрохімічна інтеркаляція, літій-іонні акумулятори.

Електродні матеріали на основі інтерметалідів сьогодні широко застосовують у виробництві сучасних джерел енергії. Активно проводять дослідження здатності таких матеріалів до втілення й утримання водню та літію [1, 2]. Під час систематичного дослідження електрохімічних властивостей інтерметалідів R_5M_3 (R – перехідний чи рідкісноземельний метал, $M = Ge, Sn$) [3–6] побачили, що літій здатний утворювати проміжні фази зі сполуками, які містять олово та магній. У цьому разі літій втілюється в октаедричні та тетраедричні порожнини вихідних структур. Спочатку утворюються тверді розчини включення, у випадку тривалого електрохімічного процесу можуть відбуватися процеси оборотного диспропорціонування [4–6]. Такі процеси призводять до часткового руйнування вихідної структури інтерметаліду й утворення проміжних фаз з літієм.

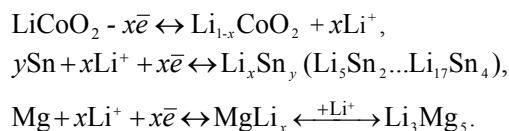


Під час дослідження електрохімічного втілення літію у фазу $Zr_5NiSn_{3-x}Mg_x$ ($x \sim 0,5$) після процесу літування виявили дві проміжні фази з літієм $Li_{17}Sn_4$ (структурний тип $Li_{17}Pb_4$, просторова група $F\bar{4}3m$) та Li_3Mg_5 (власний структурний тип, просторова група $I4/mmm$) [6]. Це підштовхнуло нас дослідити електрохімічні властивості чистих металів магнію та олова щодо інтеркаляції літію. Нижче описано результати електрохімічного втілення літію у структури цих металів.

Електрохімічне дослідження провели у прототипі акумулятора “Swagelok”, застосовуючи аналогово-цифровий модуль з автоматичною реєстрацією та пакет програм LabView [7]. Як катод використовували літій кобальтат LiCoO_2 (структурний тип NaFeO_2 , просторова група $R\bar{3}m$). Анодним матеріалом слугував порошок магнію чи олова ($> 0,998$ мас. частки основного компонента). Метали спочатку перетворили в дрібнодисперсний стан, а пізніше відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при $200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год для усунення внутрішніх напружень. Як електроліт використали 1 М розчин $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші етиленкарбонату / диметилкарбонату 1:1. Змочені електролітом катодний та анодний простори розділили сепаратором. Тестування акумуляторів проводили у гальваностатичному режимі (0,1–0,5 мА) впродовж 15 циклів. Параметри елементарних комірок виявлених фаз уточнювали методом порошку на підставі масивів експериментальних інтенсивностей рефлексів, одержаних за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-2.0М ($\text{Fe K}\alpha$ -випромінювання, інтервал кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, крок сканування – 0,05).

Результати рентгенофазового аналізу анодних матеріалів до і після електрохімічного літування наведені в таблиці. Відповідні дифрактограми зображено на рис. 1, 2. Усі необхідні обчислення виконували з використанням програмного забезпечення PowderCell [8], Latcon [9]. Як бачимо з таблиці, унаслідок втілення літію у структуру олова утворюється проміжна фаза Li_5Sn_2 (власний структурний тип, просторова група $R\bar{3}m$), у цьому разі параметри елементарної комірки олова зменшується. У випадку магнію – інша картина: електрохімічний процес поділяється на дві стадії. Спочатку утворюється твердий розчин включення, а за подальшого втілення літію структура магнію частково руйнується з утворенням проміжної сполуки Li_3Mg_5 [10].

Схематично електрохімічні процеси на електродах можна відобразити так:



Результати рентгенофазового аналізу анодних матеріалів на основі магнію та олова

Анодний матеріал	Параметри елементарних комірок фаз, нм	
	до літування	після літування
Mg	Mg $a = 0,32049(4)$, $c = 0,52066(8)$	Mg $a = 0,32091(4)$, $c = 0,52098(6)$ Li_3Mg_5 (сліди) $a = 0,68476(8)$, $c = 0,9716(4)$
Sn	Sn $a = 0,5816(2)$, $c = 0,3173(8)$	Sn $a = 0,5812(2)$, $c = 0,3170(2)$ Li_5Sn_2 (сліди) $a = 0,4756(3)$, $c = 1,9807(8)$

На рис. 3, 4 зображено розрядні криві для хімічних джерел енергії (ХДЕ) з анодним матеріалом на основі магнію та олова. Як бачимо із заряд-розрядних кривих, олово не утворює твердого розчину з літієм, проміжна сполука не є електрохімічно активною, ємність такого акумулятора досить низька. Для магнію ситуація інша – наявність двох плато на розрядних кривих свідчить про електрохімічну активність проміжної фази Li_3Mg_5 і твердого розчину MgLi_x . Графічно можливе втілення літію у структуру магнію відображене на рис. 5.

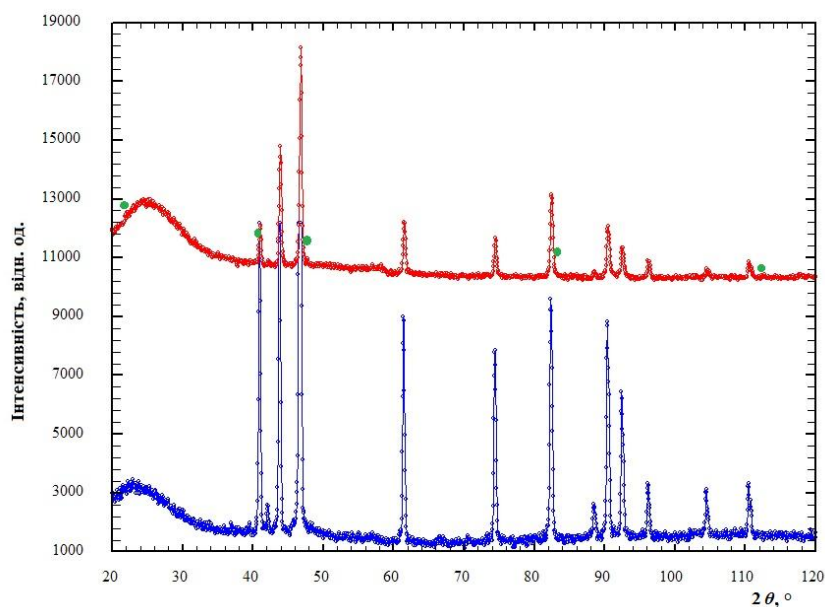


Рис. 1. Дифрактограми анодного матеріалу на основі магнію (нижня – до літування, верхня – після літування, кружечком позначено піки нової фази Li_3Mg_5).

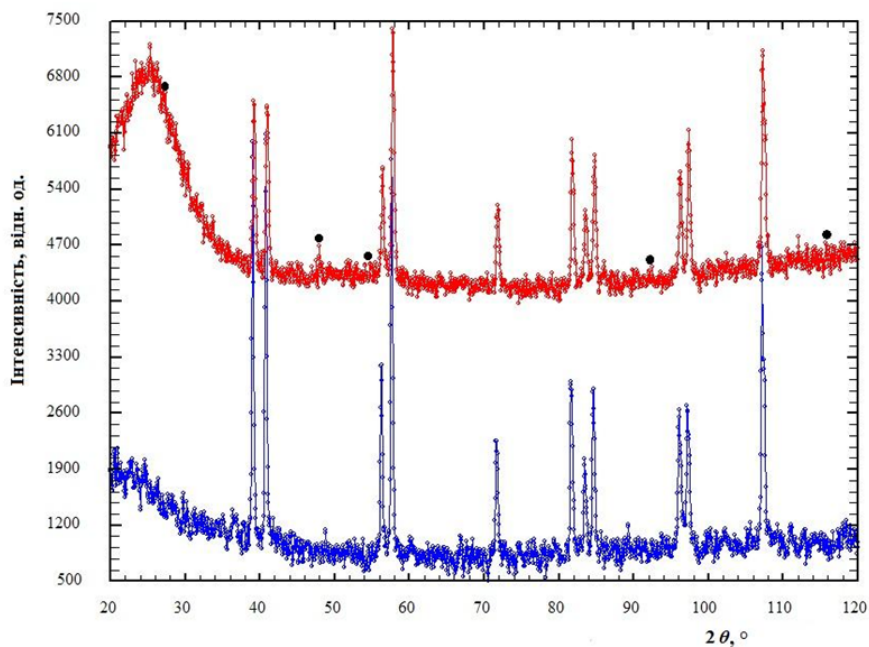


Рис. 2. Дифрактограми анодного матеріалу на основі олова (нижня – до літування, верхня – після літування, кружечком позначено піки нової фази Li_5Sn_2).

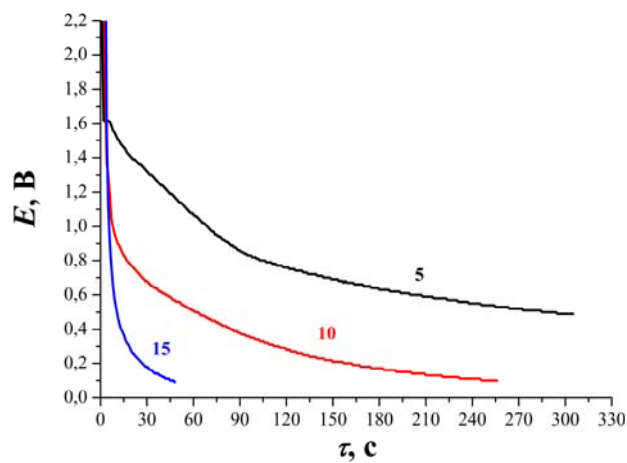


Рис. 3. Розрядні криві для ХДЕ LiCoO_2/Sn при 0,1 мА (цифрою позначено номер циклу розряду).

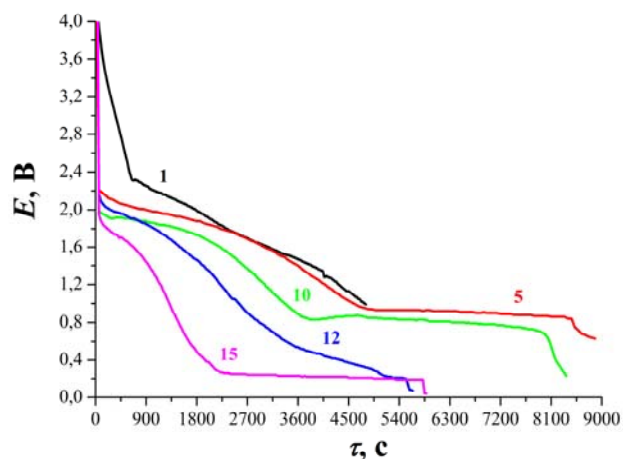


Рис. 4. Розрядні криві для ХДЕ $\text{LiCoO}_2 / \text{Mg}$ при 0,2 мА (цифрою позначено номер циклу розряду).

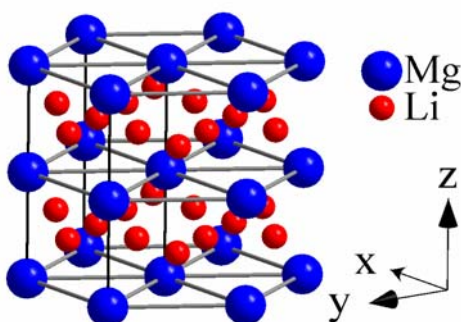


Рис. 5. Втілення літію в структуру магнію з утворенням фази MgLi_x (контуром позначено елементарну комірку магнію).

Результати експерименту корелюють із діаграмами стану двокомпонентних систем Li-Sn (відсутня розчинність Li у Sn) та Li-Mg (розчинність Li у Mg досягає 16 ат. %) [11]. Найбільш логічним поясненням зменшення параметрів елементарної комірки олова після процесу електрохімічного літування є часткове заміщення атомів стануму атомами літію у структурі металу і, як наслідок, зменшення міжатомних віддалей.

1. *Besenhart J. O.* Handbook of battery materials. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
2. *Vincent C. A., Scrosati B.* Modern batteries an introduction to electrochemical power sources: 2nd edn. Arnold, London, 1997.
3. *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.

4. *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.
5. *Stetskiv A., Kordan V., Kowalczyk G., Rożyńska-Kielbik B.* Electrochemical lithiation and magnesiumation of R_5Sn_3 ($R = Y, Gd$) alloys // *Зб. наук. праць XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”*, Львів, 2015 – С. 233.
6. *Кордан В., Зелінська О., Павлюк В.* Електрохімічне літування фаз Z_5Sn_3 та $Zr_5NiSn_{3-x}Mg_x$ // *Зб. наук. праць XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”*, Львів, 2015 – С. 225.
7. *Федоров В. П., Несторенко А. К.* Цифровая обработка сигналов в LabView, М: ДМК Пресс, 2007. 456 с.
8. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
9. *King G., Schwarzenbach D., Hall S. R.* et al. Latcon. Xtal3.7 System: University of Western Australia, 2000.
10. *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.
11. *Nayeb-Hashemi A. A., Clark J. B., Pelton A. D.* The Li–Mg (Lithium–Magnesium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1984. Vol. 5(4). P. 365–374.

ELECTROCHEMICAL LITHIATION OF MAGNESIUM AND TIN

V. Kordan, V. Pavlyuk, O. Zelinska

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

Electrode materials on the basis of intermetallic compounds are widely used in the production of modern energy sources. The investigation of the electrochemical ability of these materials to the insertion and storage of hydrogen and lithium is actively carried out these days. The electrochemical insertion of lithium in the structure of magnesium and tin was studied by powder X-ray diffraction (powder diffraction DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation) and electrochemical investigations (Swagelok-type cells). During electrochemical processes the intermediate phases with lithium are formed. Before and after electrochemical investigations the anode materials were studied using powder X-ray diffraction. The analysis of the powder patterns revealed that magnesium forms a solid solution of inclusion with lithium (lattice parameters increase) and a binary intermediate phase Li_3Mg_5 (structure type Li_3Mg_5 , space group $I4/mmm$). In the case of tin the only intermediate phase Li_5Sn_2 (structure type Li_5Sn_2 , space group $R\bar{3}m$) is formed and the lattice parameters of tin reduce. Discharging curves of $LiCoO_2 / Mg$ system show two plateaus that correspond to two phases Li_3Mg_5 and $MgLix$.

The most logical explanation for the reduction of the unit cell parameters of tin after electrochemical lithiation processes is the partial replacement of Sn atoms by Li atoms in the crystal structure tin and corresponding decrease of the interatomic distances.

Key words: magnesium, tin, lithium, electrochemical insertion, lithium-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016