

УДК 620.91

РЕАКЦІЇ ВКЛЮЧЕННЯ, РОЗКЛАДУ ТА ЗАМІЩЕННЯ ПІД ЧАС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ЛІТІЮ У СТРУКТУРИ СПОЛУК Tb₅Sn₃ ТА Tb₅Sb₃

В. Кордан, О. Зелінська, В. Павлюк

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

Методами рентгенівської порошкової дифракції, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та електрохімічної інтеркаляції дослідили процеси розкладу–заміщення у структурі інтерметалічної матриці на прикладі сполук Tb₅Sn₃ та Tb₅Sb₃ з гексагональною структурою типу Mn₅Si₃. Під час електрохімічного літування досліджуваних сполук спочатку простежували утворення впорядкованих тернарних фаз Tb₅Sn₃Li_x, $x \leq 0,4$ та Tb₅Sb₃Li_x, $x \leq 0,2$ структурного типу Hf₅CuSn₃, а за надлишку літію – заміщення атомів *p*-елемента у вихідній структурі на атоми Літію. Таке заміщення призвело до зменшення параметрів елементарної комірки стибій-вмісних фаз та утворення нових проміжних сполук Літію зі Станумом (Li₁₇Sn₄ структурного типу Li₁₇Pb₄) і Стибієм (Li₂Sb структурного типу Mg₂Ga та α -Li₃Sb структурного типу BiF₃). В усіх випадках простежували значну зміну морфології поверхні зерен та зменшення їхнього розміру.

Ключові слова: інтерметалічна сполука, інтеркаляція Літію, літій-іонні акумулятори.

Інтерметалічні сполуки з пустотами достатнього для інтеркаляції водню та Літію розміру користуються попитом у науковців, що працюють у напрямі пошуку енергоощадних матеріалів. Проміжні фази на основі рідкісноземельних металів (РЗМ), структури яких містять тетраедричні та октаедричні пустоти, використовують як електродні матеріали в літій-іонних та нікель-металогідридних акумуляторах. Часто електродні матеріали на основі інтерметалідів у літій-іонних акумуляторах піддаються структурним змінам через деформації під час інтеркаляції Літію [1, 2]. Тому головні вимоги до електродних матеріалів – це оборотний процес інтеркаляції зі збереженням вихідної структури та велика сорбційна ємність сплаву. Не менш важливою є інертність електродів стосовно електроліту під дією електричного струму [1].

У попередніх дослідженнях ми з'ясували, що сполуки з гексагональною структурою типу Mn₅Si₃ мають октаедричні пустоти в положенні *2b*, придатні для втілення літію [3–7]. На процес електрохімічного літування насамперед впливає такий чинник як природа компонентів сплаву. Здебільшого на кількість втіленого Літію впливає РЗМ або *d*-метал, тоді як *p*-елемент відповідає за механізм процесу. Електрохімічне втілення Літію в структури станідів Zr₅Sn₃, Y₅Sn₃ та Gd₅Sn₃ супроводжується утворенням проміжних впорядкованих фаз з наступним розкладом вихідної структури і заміщенням атомів Стануму на атоми Літію з утворенням проміжних сполук Li₁₇Sn₄ (структурний тип Li₁₇Pb₄, просторова група $F\bar{4}3m$) [4–7].

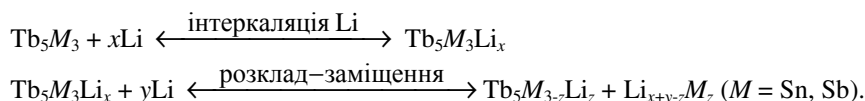
Подібна ситуація простежується під час електрохімічних процесів за участю негативного електрода, що містить магній. У цьому випадку утворюється бінарний інтерметалід Li_3Mg_5 (власний структурний тип, просторова група $I4/mmm$) [8, 9].

Мета нашого дослідження – визначити механізм інтеркаляції Літію в порожнечі бінарних сполук Tb_5Sn_3 , Tb_5Sb_3 та чистого стибію, провести фазовий аналіз утворених продуктів реакції розкладу–заміщення, дослідити їхні кристалічні структури, якісний та кількісний склад.

Для дослідження ми синтезували сплави складу $\text{Tb}_{62,5}\text{Sn}_{37,5}$ та $\text{Tb}_{62,5}\text{Sb}_{37,5}$ в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Для гомогенізації зразки відпалювали їх у вакуумованих кварцових ампулах впродовж двох місяців за температури 400 °С. Гартування ампул проводили в холодній воді, не розбиваючи ампул. Рентгенівські масиви даних одержали на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН–2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок сканування – 0,025°). Фазовий аналіз вихідних зразків для анодного матеріалу та зразків після проведення електрохімічних процесів проводили порівнюючи експериментальні та теоретичні дифрактограми сполук за допомогою програми PowderCell–2.4 [10]. Параметри елементарних комірок уточнили методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [11].

Електрохімічне літування проводили в прототипах акумуляторів “Swagelok-cell”. Як катодний матеріал, використали літій кобальтат LiCoO_2 (структурний тип NaFeO_2). Шарувата структура сприяла мобільності Літію в каналах структури катодного матеріалу. Як сепаратор, використали пресовану целюлозу. Досліджувані сплави виконували роль анодного матеріалу, для цього їх подрібнили, перетерли в порошок та спресували в таблетку. Маса досліджуваного зразка становила ~0,3 г. Кожний електродний шар та сепаратор змочили електролітом – 1 М розчином літій гексафлуорофосфату $\text{Li}[\text{PF}_6]$ в етиленкарбонаті та диметилкарбонаті зі співвідношенням 1:1. Процес заряду складеного прототипу акумулятора проводили за струмів 0,5–1,5 мА, процес розряду – за 0,5 мА. Всі електрохімічні дослідження проводили використовуючи гальваностат MТech G410-2 [12]. Для дослідження можливості утворення проміжних фаз Літію зі Сتيبієм під час електрохімічної інтеркаляції провели аналогічний експеримент з чистим стибієм.

Електродні матеріали до та після електрохімічної інтеркаляції Літію досліджували методом порошкової дифракції, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Рентгенівський фазовий аналіз зразків до літування показав, що сплави $\text{Tb}_{62,5}\text{Sn}_{37,5}$ та $\text{Tb}_{62,5}\text{Sb}_{37,5}$ містять, відповідно, фази Tb_5Sn_3 та Tb_5Sb_3 зі структурою типу Mn_5Si_3 (просторова група $P6_3/mcm$). Під час електрохімічної інтеркаляції утворюються проміжні фази Літію зі Станумом та Сتيبієм, параметри елементарної комірки фази Tb_5Sn_3 збільшуються, а Tb_5Sb_3 і Sb – зменшуються. Фазовий аналіз зразків, що виконували роль анодних матеріалів, навели в таблиці. Це можна пояснити проходженням двох електрохімічних процесів у системах. Спочатку атоми Літію входять в октаедричні порожнечі кристалічної ґратки Tb_5M_3 ($M = \text{Sn}, \text{Sb}$), утворюються впорядковані тернарні фази включення складу $\text{Tb}_5\text{M}_3\text{Li}_x$ зі структурою типу Hf_5CuSn_3 . Автори [13] дослідили область гомогенності фази $\text{Tb}_5\text{Sn}_3\text{Li}_x$ термічним методом синтезу. Область гомогенності для цієї фази $0 < x < 1$. Область гомогенності для $\text{Tb}_5\text{Sb}_3\text{Li}_x$ є дещо меншою. Схематично такі процеси можна зобразити як дві послідовні реакції:



Під час реакції розкладу–заміщення атоми Літію заміщають частину атомів *p*-елемента у структурах, а ті сполучаються з атомами Літію, що є на поверхні електрода, утворюючи бінарні фази: $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ (структурний тип $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$, просторова група $F\bar{4}3m$), Li_2Sb (структурний тип Mg_2Ga , просторова група $P\bar{6}2c$), $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ (структурний тип BiF_3 , просторова група $Fm\bar{3}m$).

Фазовий аналіз зразків анодних матеріалів

| Склад зразка | Фазовий аналіз |
|---|--|
| $\text{Tb}_{62,5}\text{Sn}_{37,5}$ (до літування) | Tb_5Sn_3 $a = 8,9075(5) \text{ \AA}, c = 6,5023(4) \text{ \AA}, V = 446,80(5) \text{ \AA}^3$ |
| $\text{Tb}_{62,5}\text{Sn}_{37,5}$ (після літування) | $\text{Tb}_5\text{Sn}_{3-y}\text{Li}_x$ $a = 8,9229(4) \text{ \AA}, c = 6,5221(4) \text{ \AA}, V = 449,71(4) \text{ \AA}^3$; $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ – слідові кількості $a = 19,689(1) \text{ \AA}, V = 7633,2(9) \text{ \AA}^3$ |
| $\text{Tb}_{62,5}\text{Sb}_{37,5}$ (до літування) | Tb_5Sb_3 $a = 8,9313(7) \text{ \AA}, c = 6,2887(9) \text{ \AA}, V = 434,43(7) \text{ \AA}^3$ |
| $\text{Tb}_{62,5}\text{Sb}_{37,5}$ (після літування) | $\text{Tb}_5\text{Sb}_{3-y}\text{Li}_x$ $a = 8,9125(4) \text{ \AA}, c = 6,2853(7) \text{ \AA}, V = 432,37(5) \text{ \AA}^3$; Li_2Sb – слідові кількості $a = 7,924(1) \text{ \AA}, c = 6,546(3) \text{ \AA}, V = 356,0(1) \text{ \AA}^3$; $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ – слідові кількості $a = 6,5705(8) \text{ \AA}, V = 283,6(1) \text{ \AA}^3$ |
| Sb (до літування) | Sb $a = 4,3096(3) \text{ \AA}, c = 11,246(1) \text{ \AA}, V = 180,90(2) \text{ \AA}^3$ |
| Sb (після літування) | $\text{Sb}_{1-x}\text{Li}_x$ $a = 4,2965(4) \text{ \AA}, c = 11,222(2) \text{ \AA}, V = 179,40(3) \text{ \AA}^3$; Li_2Sb – слідові кількості $a = 7,934(2) \text{ \AA}, c = 6,547(4) \text{ \AA}, V = 356,9(2) \text{ \AA}^3$; $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ – слідові кількості $a = 6,5671(6) \text{ \AA}, V = 283,2(1) \text{ \AA}^3$ |

Під час інтеркаляції чистого стибію відбувається заміщення Літію на Стийбій з утворенням обмеженого твердого розчину заміщення, параметри елементарної комірки при цьому зменшуються. Максимальна розчинність Літію у Стийбію не перевищує ~1 ат. % [14]. Автори [15–17] електрохімічним методом дослідили термодинамічні характеристики сплавів системи Li–Sb, їхні одержані результати щодо розчинності Літію в Стийбію добре корелюють з нашими. Дифрактограми стибію до та після електрохімічної інтеркаляції наведено на рис. 1. На дифрактограмі після інтеркаляції зазначено піки новоутворених бінарних фаз – Li_2Sb та $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$. Фазу $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ також ідентифіковано енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (рис. 2, б).

Під час інтеркаляції Літію у структури досліджуваних фаз на зарядних кривих виявили два плато. Зокрема, під час електрохімічного літування сполуки Tb_5Sn_3 (процес заряду при 1,0 мА) за потенціалів, нижчих від 2,8 В, починаючи з п'ятого циклу, відбувався процес втілення Літію в порожнечі $2b$, а за вищих потенціалів, починаючи з десятого циклу, простежували стрімке зростання потенціалу, що мало вигляд зламу і відповідало за часткове заміщення Sn на Li (рис. 2, *a*). На кривих розряду простежували одне плато, що відповідало за деінтеркаляцію Літію з октаедричних порожнеч і зменшення ємності матеріалу через частково необоротний процес руйнування його матриці (рис. 3, *b*) та утворення твердої електролітної інтерфазі складу $\sim Tb_{26,30}Sn_{4,56}Li_{59,26}O_{9,88}$ (рис. 2, *c*).

Інтеркаляція Літію у структуру Tb_5Sb_3 (заряд при 1,5 мА) відбувається дещо складніше, про що свідчать криві заряду (рис. 3, *e*). До 3,5 В простежували плато, що відповідало за включення Літію в порожнечі структури згаданої сполуки, а від 3,5 В – плато, що відповідало розкладу вихідної структури та заміщення Стилбію на Літій. Така взаємодія є активнішою, що пояснюють зламами потенціалу на графіку. Кількість інтеркальованого Літію у цьому випадку є меншою (рис. 3, *c*). Також причинами втрати ємності є утворення інтерфазі на поверхні електрода ($\sim Tb_{33,00}Sb_{1,48}P_{12,02}Li_{35,15}O_{18,35}$) та утворення дендритів (рис. 2 *d*). Кількість втіленого Літію в новоутвореній впорядкованій фазі $Tb_5Li_xM_3$ є дещо меншою за кількість Літію у сполуках, синтезованих термічним методом, і не перевищує за умов експерименту $\sim 0,4$ ат. Li / ф.о. для Tb_5Sn_3 та $\sim 0,2$ ат. Li / ф.о. для Tb_5Sb_3 .

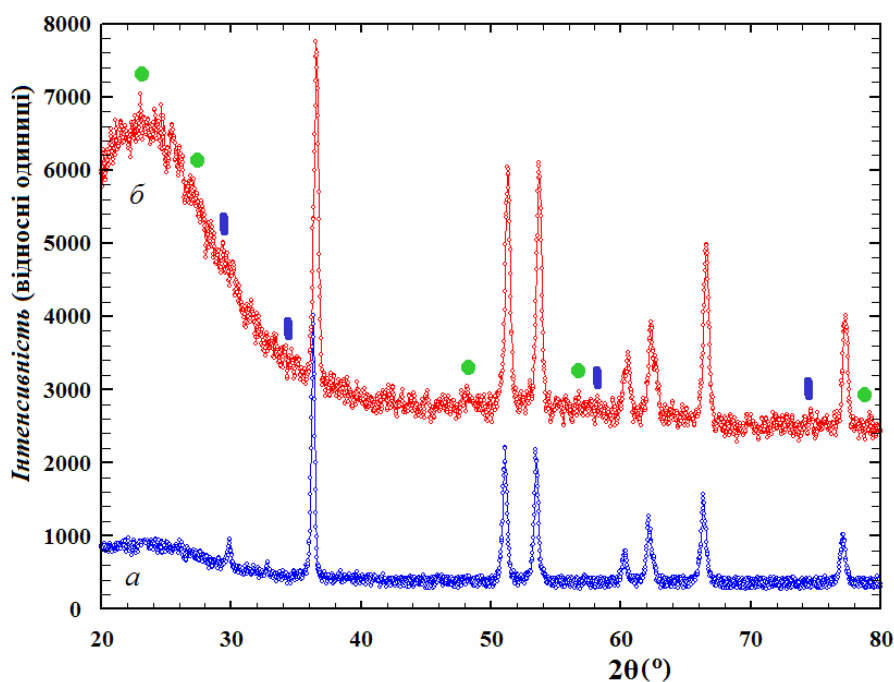


Рис 1. Дифрактограми стилбію до (*a*) та після (*b*) літування. Кругечком позначено піки фази Li_2Sb ; лінією – піки фази $\alpha-Li_3Sb$

Інтеркаляція Літію в структуру чистого стибію (заряд при 0,5 мА) призводить до часткового заміщення атомів Сtimbію на атоми Літію та утворення бінарних фаз. Кількість інтеркальованого Літію не перевищувала 0,01 ат. Li / ф.о. (рис. 3, *г*, *д*).

В усіх випадках після електрохімічного літування простежували аморфізацію матеріалу (зменшення розміру зерен). Підтвердженням цього є порівняння СЕМ-зображень вихідних матеріалів та матеріалів після інтеркаляції літію. Поверхня матеріалів набула більшої питомої площі та стала рихлішою (рис. 2). Додатковим підтвердженням є розширення профілів піків та аморфне гало в інтервалах кутів (20–35°) на дифрактограмі стибію після літування (рис. 1).

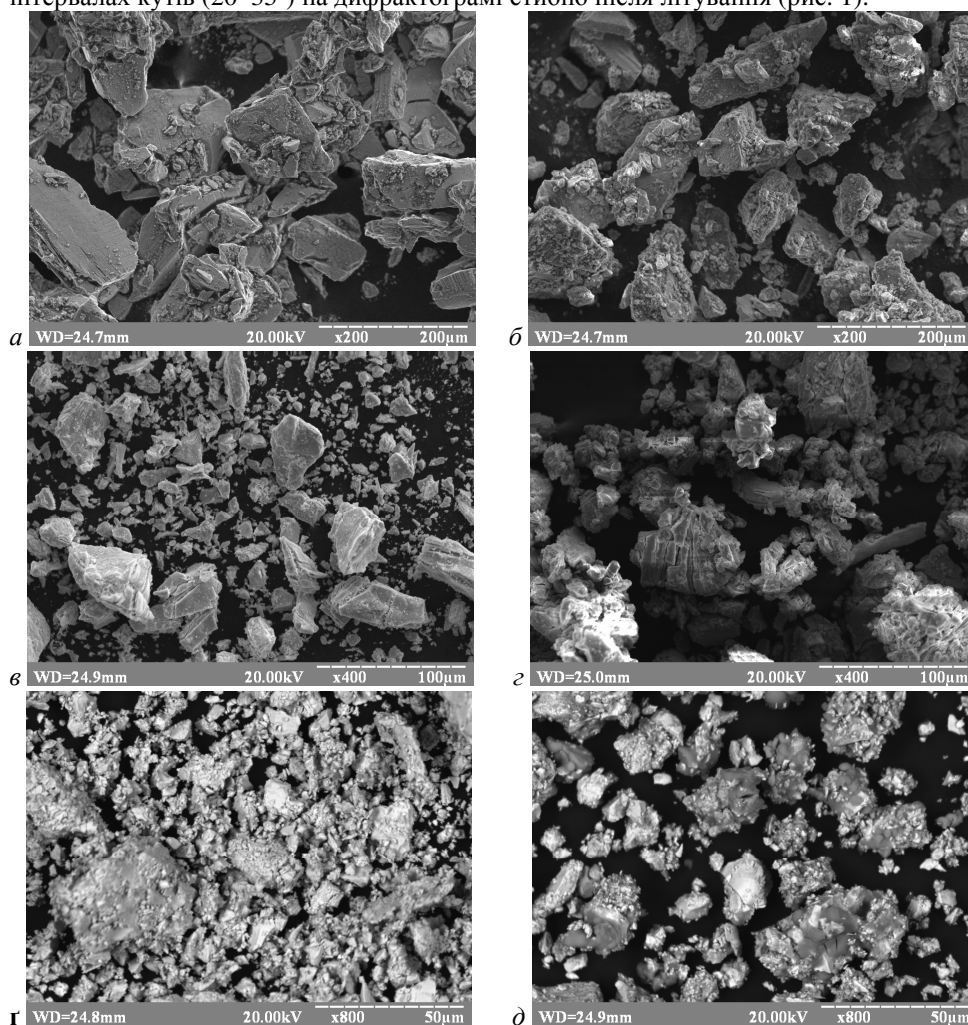


Рис. 2. СЕМ-зображення та результати ЕДРС для електродних матеріалів на основі чистого Sb до (а) та після (б) інтеркаляції (основна фаза – Sb, світлі ділянки – $\text{Li}_{76,60}\text{Sb}_{23,40}$), сполуки Tb_5Sn_3 до (в) ($\text{Tb}_{62,35}\text{Sn}_{37,65}$) та після (г) інтеркаляції (основна фаза – $\text{Tb}_{63,65}\text{Sn}_{36,35}$, світлі ділянки – $\text{Tb}_{26,30}\text{Sn}_{4,56}\text{Li}_{59,26}\text{O}_{9,88}$), сполуки Tb_5Sb_3 до (д) ($\text{Tb}_{63,58}\text{Sb}_{36,42}$) та після (е) інтеркаляції (основна фаза – $\text{Tb}_{64,33}\text{Sb}_{35,67}$, світлі ділянки – $\text{Tb}_{33,00}\text{Sb}_{1,48}\text{P}_{12,02}\text{Li}_{35,15}\text{O}_{18,35}$)

Як бачимо з результатів ЕДРС (рис. 2), після електрохімічного літування кількісне співвідношення між Тербієм та Станумом чи Стийбєм змінювалося на користь важчого атома внаслідок утворення бінарних Li-вмісних фаз. Поверхні електродів були досить реакційно здатні, окиснювалися на повітрі. Оскільки Літій є елементом, який важко виявити методом ЕДРС, його вміст приблизно оцінювали за кількістю Li_2O на поверхні зразка. Крім очікуваних фаз, виявили існування багатокомпонентних інтерфаз $\sim\text{Tb}_{26,30}\text{Sn}_{4,56}\text{Li}_{59,26}\text{O}_{9,88}$ та $\sim\text{Tb}_{33,00}\text{Sb}_{1,48}\text{P}_{12,02}\text{Li}_{35,15}\text{O}_{18,35}$, які утворилися під час взаємодії електроліту з поверхнею електродів і пасивують електрод. Пізніше на їхній поверхні можуть утворюватися дендрити, що також руйнують акумулятор.

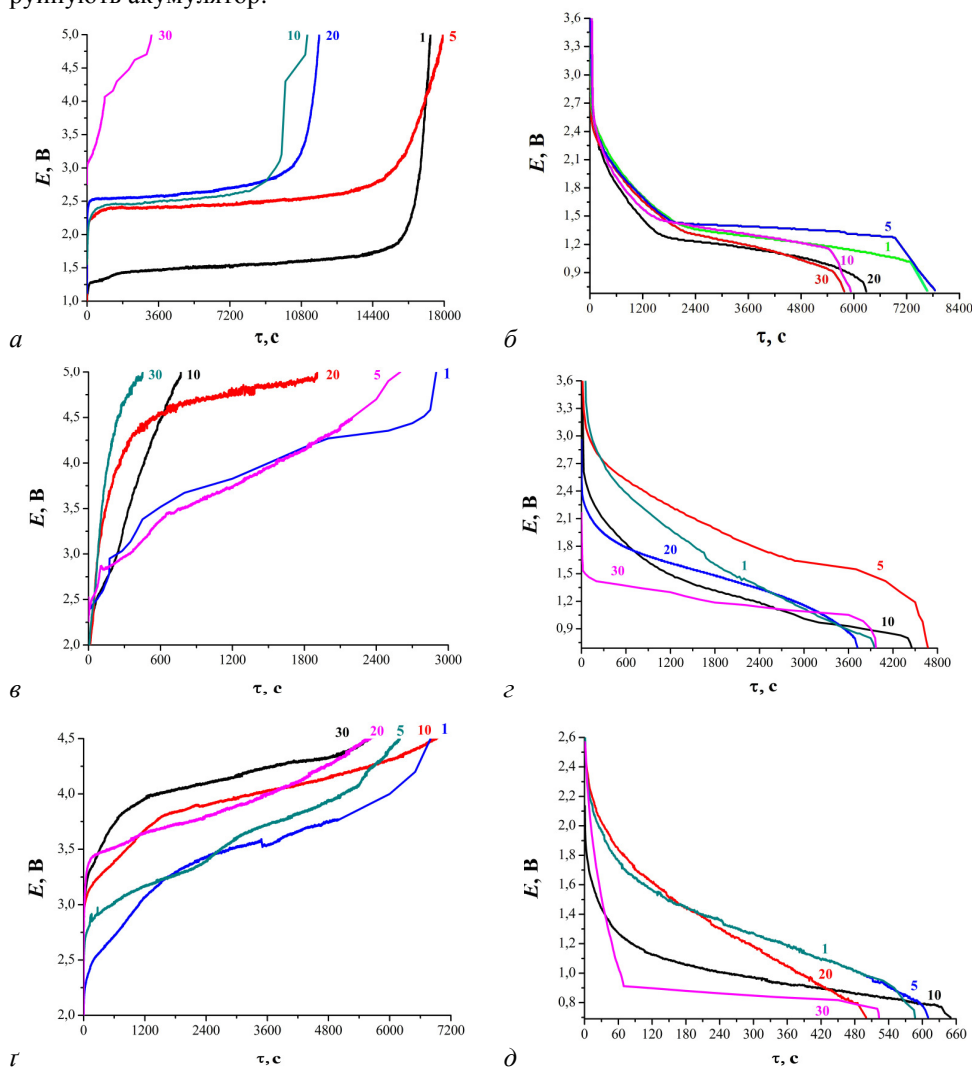


Рис. 3. Зарядні (0,5–1,5 mA) та розрядні (0,5 mA) криві для ХДЕ $\text{LiCoO}_2 / \text{Tb}_5\text{Sn}_3$ (a, б), $\text{LiCoO}_2 / \text{Tb}_5\text{Sb}_3$ (в, г), $\text{LiCoO}_2 / \text{Sb}$ (e, д)

Подібні утворення приблизного складу $Ti_{11,05}Sn_{3,96}P_{3,99}F_{40,96}O_{40,04}$ ми простежували за електрохімічного літування фази Ti_3Sn [18]. Точно визначити кількість Літію в інтерфазах неможливо, оскільки його джерело має два походження – Літій з електроліту та Літій, що осадилі на поверхні електрода внаслідок електрохімічного процесу.

На рис. 4 зображено проекцію структури анодного матеріалу на основі фаз Tb_5M_3 ($M = Sn, Sb$). Інтеркаляція Літію відбувається в октаедричні пустоти $2b$. Координаційним поліедром для атомів Лі є октаедр $[Li(Tb)_6]$.

Новоутворені літій-вмісні тернарні фази мають більший об'єм елементарної комірки. Після інтеркаляції додаткової кількості Літію, відбувається часткове заміщення p -елемента на Літій в положенні $6g$. Отже, простежуємо збільшення параметрів елементарної комірки для $Tb_5Sn_3Li_x$ та зменшення для $Tb_5Sb_3Li_y$.

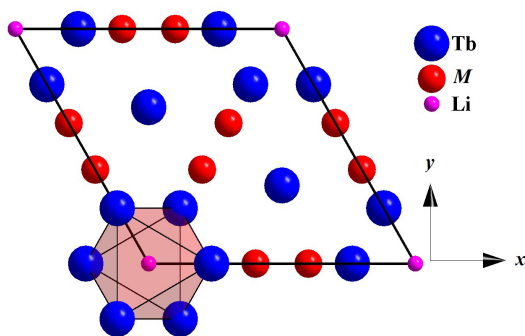


Рис. 4. Проекція елементарної комірки $Tb_5M_3Li_x$ ($M = Sn, Sb$) та координаційний многогранник для атомів Літію $[Li(Tb)_6]$

Електроди на основі Tb_5M_3 показали задовільний результат щодо кількості інтеркальованого Літію та розрядної ємності. В процесі дослідження ми зіштовхнулися з проблемами втрати розрядної ємності прототипу акумулятора та побічними електрохімічними процесами. Важливим чинником, що впливає на механізм електрохімічної інтеркаляції, є активність поверхні досліджуваних фаз. Часто активні метали можуть взаємодіяти з електролітом та середовищем, адсорбуючи на поверхні легкі молекули – воду, кисень, та важчі – молекули електроліту. Тоді потрібно підбирати умови (силу струму, середовище, електроліт), щоб електрохімічно зруйнувати адсорбовану плівку та активувати поверхню.

Різну кількість інтеркальованого Літію можна пояснити природою p -елемента, що є компонентом матеріалу електрода. Оскільки різниця електронегативностей для Стібію і Літію є більшою за різницю електронегативностей Стануму та Літію, то утворенням проміжних фаз Стібію з Літієм відбувається легше, ніж Стануму з Літієм (проміжні фази утворюються швидше, ніж буде досягнута максимальна насиченість Літію в октаедричних пустотах структури фази). Саме цим можна пояснити зростання об'єму кристалічної ґратки станіду $Tb_5Sn_3Li_x$ та зменшення об'єму стибідів $Tb_5Sb_3Li_y$ та $SbLi_{1-x}$. Внаслідок цього утворені зерна бінарних літій-вмісних фаз мають досить малий розмір. Електрохімічну інтеркаляцію можна використовувати як альтернативний метод одержання сполук та модифікації поверхонь.

Автори вдячні інженеру Науково-дослідного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка Р. Я. Серкізу за проведений ЕДРС зразків.

1. Handbook of battery materials / Ed. J. O. Besenhard. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1999. 618 p.
2. Vincent C. A., Scrosati B. Modern batteries an introduction to electrochemical power sources: 2nd edn. London, New York: Arnold, 1997. 351 p.
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. et al. Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr_5Sn_3 // J. Solid State Electrochem. 2015. Vol. 19. N 8. P. 2481–2490.
5. Stetskiv A., Kordan V., Kowalczyk G. et al. Electrochemical lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R = \text{Y, Gd}$) 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. Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A. et al. Lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R = \text{Y and Gd}$) alloys // Intermetallics. 2016. Vol. 70. P. 53–60.
8. Kordan V., Pavlyuk V., Zelinska O. Electrochemical insertion of lithium into tin and magnesium // Progr. and Book Abstr. XXth Intern. Sem. Phys. Chem. Solids. Lviv, 2015. P. 117.
9. Кордан В., Павлюк В., Зелінська О. Електрохімічне літування магнію та олова // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2016. Вип. 57. № 1. С. 148–154.
10. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
11. King G., Schwarzenbach D. Latcon. Xtal3.7 System. In: Hall S. R., du Boulay D. J., Olthof-Hazekamp R. (Eds). University of Western Australia, 2000.
12. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
13. Stetskiv A., Pavlyuk V. The ternary system $R\text{-Li-Sn}$ ($R = \text{Y, Ce, Eu, Tb}$) // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, 2016. P. 64.
14. Sangster J., Pelton A. D. The Li–Sb (Lithium–Antimony) System // J. Phase Equilib. 1993. Vol. 14(4). P. 514–517.
15. Morachevskii A. G. Thermodynamic Analysis of Alloys of the Lithium–Antimony System // Russ. J. Appl. Chem. 2002. Vol. 75 (3). P. 367–369.
16. Weppner W., Huggins R. A. Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium–Antimony and Lithium–Bismuth // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. N 1. P. 7–14.
17. Kane M. M., Newhouse J. M., Sadoway D. R. Electrochemical Determination of the Thermodynamic Properties of Lithium–Antimony Alloys // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162 (3). P. A421–A425.
18. Kordan V. M., Prokoplyuk O. I., Pavlyuk V. V. et al. Electrochemical insertion of lithium into Ti_3Sn // Тези доп. VIII Всеукр. наук. конф. студ. та асп. “Хімічні Каразінські читання – 2016”. Харків, 2016. С. 15–16.

**REACTIONS OF COMBINATION, DECOMPOSITION AND SUBSTITUTION
DURING ELECTROCHEMICAL INTERCALATION OF LITHIUM INTO
THE STRUCTURES OF Tb_5Sn_3 AND Tb_5Sb_3 COMPOUNDS****V. Kordan, O. Zelinska, V. Pavlyuk***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: kordan50@gmail.com*

Intermetallic compounds on the basis of rare earth elements with large tetrahedral and octahedral voids can be used as electrode materials in lithium-ion and nickel metal-hydride batteries. The electrode materials for lithium-ion batteries are often exposed to structural changes during lithium intercalation. That is why the main requirements for such materials are reverse intercalation, high discharge capacity and inertness of the electrodes regarding electrolyte under the electric current.

The electrochemical penetration of lithium into the structure of Tb_5Sn_3 , Tb_5Sb_3 binary compounds (Mn_5Si_3 -type structure) and pure Sb was studied by powder X-ray diffraction (powder diffractometer DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation), scanning electron microscopy, EDX microprobe analysis and electrochemical investigations (a battery prototype "Swagelok-cell"). During electrochemical lithiation each compound forms the intermediate phases with lithium due to two electrochemical processes occurring on the electrodes. First process is the intercalation of the lithium into the octahedral hole site $2b$ of the Tb_5M_3 ($M = Sn, Sb$). In this case we observed the formation of the ordered ternary phases $Tb_5Sn_3Li_x$, $x \leq 0.4$ and $Tb_5Sb_3Li_x$, $x \leq 0.2$ with the Hf_5CuSn_3 -type of structure. The second reaction consisted in decomposition of the initial structures and partial substitution of the atoms of tin or antimony by lithium in the early formed ternary structure. As a results we observed the reducing of unit cell volume of the ternary compounds and the formation of intermediate phases of lithium with tin – $Li_{17}Sn_4$ ($Li_{17}Pb_4$ -type structure) and lithium with antimony – Li_2Sb (Mg_2Ga -type structure) and α - Li_3Sb (BiF_3 -type structure).

We believe that the main explanation for different amount of intercalated into the structures of the anode materials lithium is the nature p -element. Since the difference between electronegativity of antimony and lithium is bigger than the difference between electronegativity of tin and lithium, the formation of intermediate phases of antimony with lithium is easier than the formation of intermediate phases of tin with lithium. Moreover in case of the Sb-containing phases the intermediate phases are formed faster than a maximum intercalation of lithium into the octahedral voids of the anode materials is achieved. This inference can explain the increase of the unit cell volume for $Tb_5Sn_3Li_x$ and its decrease for $Tb_5Sb_3Li_x$ and $SbLi_{1-x}$. In all cases there is a significant change of the morphology of the surface of grains, reduce their size and partially amorphization.

In all cases we observed a significant change of the morphology of the grains surfaces, decrease of the grains size and partial amorphization of the electrode materials.

Key words: intermetallic compound, intercalation of lithium, lithium-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017