

Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ДМИТРІВ ГРИГОРІЙ СТЕПАНОВИЧ

УДК 546.3

ДИСЕРТАЦІЯ

ВЗАЄМОДІЯ ЛІТІЮ З *d*-МЕТАЛАМИ ТА *p*-ЕЛЕМЕНТАМИ III-V ГРУПИ

02.00.01 – неорганічна хімія

02 Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


Г. С. Дмитрів

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Дмитрів Г.С. Взаємодія літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп.
– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія (02 – Хімічні науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Метою роботи є вирішення наукової проблеми, яка полягає у встановленні закономірностей у будові, природі хімічного зв'язку та властивостях сполук у системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп; визначенні фазових рівноваг у відповідних системах та пошуку фаз для матеріалів хімічних джерел струму та з особливими оптичними властивостями. Вирішення наукової проблеми опирається на теоретичні основи та експериментальні підходи із залученням комплексу сучасних методів.

В роботі досліджені подвійні, потрійні та одна почетвірна система, зокрема запропоновано зміни до двох діаграм стану подвійних систем Li-Ag (встановлено існування фазового переходу з кубічної в тетрагональну модифікації фази LiAg, а також концентраційні межі в яких цей перехід відбувається та його температуру) та Li-Bi (виявлено існування нової бінарної сполуки Li₂Bi, визначено її кристалічну структуру (структурний тип Mg₂Ga) та температуру розкладу на сполуки LiBi та Li₃Bi (211(2)°C), а також уточнено температури фазового переходу та розкладу для сполуки LiBi).

Побудовано та уточнено ізотермічні перетини діаграм стану 10 потрійних систем, в яких існує 36 сполук. Системи досить сильно відрізняються за способом взаємодії компонентів між собою, оскільки існують системи, в яких відсутнє утворення сполук (Li-Cu-Bi), і в яких утворюється дев'ять сполук (Li-Cu-Al), є системи де відсутня розчинність третього компоненту у бінарних сполуках (Li-Ag-Sn), і в яких утворюються тверді

розчини значної протяжності (Li-Ag-In). Ця різноманітність пояснюється як різницею в електронній будові елементів, які взаємодіють у досліджених системах, так і розмірним чинником атомів. Встановлена закономірність, що із зростанням металічних властивостей *p*-елементів в межах групи звужується концентраційна область, в якій утворюються інтерметалічні сполуки.

Окремо досліджено ізоконцентрати в потрійних системах Li-Zn-Al, Li-Zn-Ga, Li-Zn-In та в почетвірній системі Li-Cu-Ag-Sn. В результаті встановлено існування чотирьох неперервних рядів твердих розчинів: $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ та $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Ga}_{1-z})$ зі структурою фази Цинтля (структурний тип NaTl), $\text{LiCu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ (структурний тип Cu_2MnAl). В системі Li-Zn-In на ізоконцентраті LiZn-LiIn існує два твердих розчини з однаковою структурою фази Цинтля (структурний тип NaTl), що пов'язано із значною різницею розмірів атомів Zn та In, порівняно з розмірами атомів Al та Ga.

Проведено класифікацію структурних типів сполук, які утворюються в досліджуваних системах згідно класифікації П. І. Крип'якевича. До класу 2 належать представники структурного типу MnCu_2Al : LiAg_2In , LiAu_2In , LiCu_2Ga , LiCu_2Sn , Li_2CuSn , LiAg_2Sn та LiCu_2Al ; структурного типу Li_2AlSb та його представники Li_2ZrGa і Li_2CuGa ; $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$ та $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$; $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. До класу 5 належать $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ та $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$. До класу 8 належать $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17$, $y = 0,12$), $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ та $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$. До класу 10 належать $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$), LiBC_3 , LiB_2C_2 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ та низка інших сполук: Li_2ZrSi (структурний тип Li_2ZnSi), LiZrSi (структурний тип CdI_2), LiZrGa (структурний тип YLiSn) та $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,5}$ (структурний тип AlB_2). Проведено класифікацію також усіх інших власних структурних типів в системах Li-*T-M* та Li-*M-M'* і встановлено закономірність, що із зростанням номеру періоду для *d*-металів та *p*-елементів зростає кількість структурних типів, які належать до 10 класу, і зменшується кількість структурних типів, які належать до 5 класу.

Проведено розрахунок електронної густини в низці сполук, що дозволило визначити типи зв'язків у цих сполуках: $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$,

$\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ та $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) (в сполуках окрім металевого зв'язку, який є домінуючим, також існує ковалентна взаємодія Al-Al), $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ (відсутня ковалентна взаємодія, лише металевий зв'язок), $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ (утворення зигзагоподібних полікатіонних ланцюгів із атомів Li та Zr з концентруванням електронної густини на окремих атомах Si), $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) (навколо атомів Li та Ag спостерігається майже нульова локалізація електронів, тоді як концентрація електронів зосереджується навколо атомів In, які агломеровані в хвилеподібні ланцюги), $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ (сполука має металевий характер з наявністю найміцніших зв'язків $\text{B}\cdots\text{C}$ та дещо слабших зв'язків $\text{B}\cdots\text{B}$), LiBC_3 (навколо атомів Li електронна густина прямує до нуля, тоді як максимальне значення функції електронної локалізації спостерігається між атомами B і C, а також між атомами C і C в борграфітовому та графітовому шарах), $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ (в структурі сполуки атоми B і Ge утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{B}_3\text{Ge}_6]^{12m-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатіонами $12n[\text{Li}]^{m+}$), $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ (атоми Sn та Al утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{Al}_4\text{Sn}_5]^{m-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатіонами літію).

Сплави з області гомогенності неперервного ряду твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ досліджено як анодні матеріали для літій-іонних батарей як в напівелементах з металевим Li, так і в повних елементах батареї з катодом V_2O_5 . Склад $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ забезпечує високу ємність. Таким чином, заміна деякої кількості Al на Zn є перспективним підходом до композиційного матеріалу аноду з покращеними експлуатаційними властивостями. Особлива еволюція базової мікроструктури забезпечується через постійні фазові переходи в процесі літіювання-делітіювання між неперервним рядом твердих розчинів (структурний тип NaTl) та композитною сумішшю Al (структурний тип Cu) і Zn (структурний тип Mg). Для покращення функціональності анодних матеріалів на основі інтерметалічних сполук запропоновано додавати карбонові нанотрубки.

На прикладі модельної системи Li-Ag-In запропоновано новий підхід до

експресного визначення фаз в потрібних системах, які містять літій, а саме процес електрохімічного делітіювання багатой на літій фази (модельна фаза $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$) в режимі *in situ* з одночасним отриманням порошкових дифрактограм на синхротронному випромінюванні високої інтенсивності. В наведеній системі цей підхід дозволив простежити зміну фаз із зменшенням вмісту літію у зразку в системі у режимі реального часу.

На основі спектрів оптичного відбиття з наступним порівнянням координати кольоровості x і y на колірному просторі Міжнародної комісії з освітлення (CIE) 1931 вперше визначено кольорові інтерметаліди, які можна отримати без дорогоцінних металів і які були б привабливими для застосування: LiCu_2Al (червоний, $x = 0,329$, $y = 0,362$), LiCu_2Ga (жовтий, $x = 0,412$, $y = 0,382$), Li_2ZnGa (фіолетовий, $x = 0,329$, $y = 0,309$) та Li_2ZnIn (світло-блакитний, $x = 0,309$, $y = 0,315$). Стабілізувати поверхню сплавів для їхнього подальшого застосування можна за допомогою безколірного індиферентного лаку.

Проведено кристалохімічний аналіз нових структурних типів, зокрема виведено тернарний гомологічний ряд загальної формули $M_{2k+l+2n}M'_{2l+n}X_{k+l+n}$, представником якого є структурний тип $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ ($k = 2$, $l = 1$ і $n = 2$, Li_2Sn (для блоку M_2X), LiAl_2Sn (для блоку MM'_2X) і Li_2AlSn (для блоку $M_2M'X$), усі блоки отримано із структурного типу W), виведено структурний тип $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ з структурного типу AlB_2 та структурний тип $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ з структурного типу Li_5Sn_2 або структурного типу Mo_2B_5 за допомогою співвідношення група–підгрупа на основі формалізму Бернінгаузена, вибрано нову сполуку, $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, для майбутніх електрохімічних досліджень, в структурі якої виокремлено шари з атомів літію, розташовані перпендикулярно напрямку $[0\ 0\ 1]$.

Ключові слова: літій, d -метали, p -елементи, інтерметаліди, діаграми стану, кристалічна структура, електронна структура, анодні матеріали, електрохімічне літіювання-делітіювання, колір сплавів.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, що розкривають основні наукові результати дисертації:

1. **Dmytriv G.S.**, Prystavskij T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K. Prace Naukowe WSP. Chemia. **1999**. 3. 71-76 (закордонне фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та інтерпретація дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

2. Zatorska G.M., **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound $Zr_{2-x}Si_{1-x}Li_{x+y}$ ($x = 0.17$, $y = 0.12$) and its Relation with the Disilicide $ZrSi_2$. J. Alloys and Compounds. **2002**. 346. 154-157. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: отримання дифракційного масиву даних з монокристалу, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00493-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00493-0)

3. Zatorska G.M., **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Davydov V.M., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystallographic investigation of the ternary compounds in the Zr-Li-Si system. J. of Light Metals. **2002**. 2. 77-80. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполук, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(02\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(02)00025-1)

4. **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**. 178(9). 2825-2831. (входить до наукометричних баз, що

індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.033>

5. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the LiAg_2In compound J. Solid State Chem. **2005**. 178. 3303-3307. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.005>

6. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. The ternary indide $\text{Li}_{278}(\text{In},\text{Ag})_{154}$: a new $n = 6$ variant of cubic $n \times n \times n$ W-type superstructures. Intermetallics. **2007**. 15. 1409-1415. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.04.014>

7. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Pauly H., Ehrenberg H., Marciniak B., Prochwicz W., Schroeder G. Li-Zn-{Al,Sn} Zintl Phase alloys for the anode materials of lithium batteries. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2007**. 48. 172-178. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, електрохімічні дослідження, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

8. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$): a new intermetallic structure type. Acta Cryst. **2008**. C64. i15-i17. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S0108270108022476>

9. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$): a new structure type related to Laves phases. Acta Cryst. **2008**. C64. i73-i75. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S0108270107065985>

10. Тарасюк І., **Дмитрів Г.**, Павлюк В., Паулі Г., Еренберг Г. Взаємодія компонентів у потрійній системі Li-Ag-Sb. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2008**. 49. 58-63. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: рентгенофазовий аналіз, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

11. Chumak I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Oswald S., Eckert J., Trill H., Eckert H., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$ alloys as anode materials for rechargeable Li-ion batteries // J. Mater. Res. **2010**. 25(8). 1492-1499. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, електрохімічні дослідження, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0191>

12. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Polymorphism of LiAg. Solid State Sci. **2010**. 12. 274-280. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, високотемпературний дифракційний експеримент, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.006>

13. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. Acta Cryst. **2010**. A66. s150-s151. (закордонне фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1107/S0108767310096649>

14. Тарасюк І., **Дмитрів Г.**, Павлюк В., Паулі Г., Еренберг Г. Взаємодія компонентів у потрійній системі Li-Ag-Sn. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2010**. 51. 10-17. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

15. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Pauly H., Eckert J., Ehrenberg H. New real ternary and pseudoternary phases in the Li-Au-In-system. J. Solid State Chem. **2011**. 184. 1328–1332. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, рентгенофазовий аналіз, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.020>

16. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Chumak I., Ehrenberg H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.60}\text{Al}_{14.37}$: a new ternary derivative of the binary Laves phases. Acta Cryst. **2011**. C67. i59-i62. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S0108270111048566>

17. Галапац Н., Тарасюк І., **Дмитрів Г.**, Павлюк В. Поліморфізм бінарної сполуки Li_3Sb . Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2012**. 53. 133-139. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

18. Chumak I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H. The crystal and electronic structure of the $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0.05$) indide. J. Solid State Chem. **2013**. 197. 248-253. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.049>

19. **Дмитрів Г.**, Тарасюк І., Павлюк В. Система Li-Ag-Ga . Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2014**. 55. 29-36. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

20. Pavlyuk V., Milashys V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. A new tetragonal structure type for $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. Acta Cryst. **2015**. C71. 39-43. (входить до

наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: отримання дифракційного масиву даних з монокристалу, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S2053229614025510>

21. **Дмитрів Г.**, Созанський М., Павлюк В., Тарасюк І., Еренберг Г. Система Li–Cu–Bi. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2015**. 56. 40-45. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

22. Pavlyuk V., Sozanskyi M., **Dmytriv G.**, Indris S., Ehrenberg H. Amendment of the Li-Bi Phase Diagram Crystal and Electronic Structure of Li₂Bi. J. Phase Equilib. Diffus. **2015**. 36. 544-553. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, фазовий аналіз дифрактограм, кристалохімічний аналіз структури сполуки, диференційна скануюча калориметрія, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1007/s11669-015-0409-z>

23. Pavlyuk V., Ciesielski W., Rozdzyńska-Kielbik B., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. Li₄Ge₂B as a new derivative of the Mo₂B₅ and Li₅Sn₂ structure types. Acta Cryst. **2016**. C72. 561-565. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S2053229616009384>

24. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Ehrenberg H. $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ as a new ordered superstructure of the $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ type. *Acta Cryst.* **2017**. C73. 337-342. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1107/S205322961700420X>

25. Milashius V., Pavlyuk V., Kluziak K., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. LiBC_3 : a new borocarbide based on the graphene and heterographene networks. *Acta Cryst.* **2017**. C73. 984-989. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). (*Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1107/S2053229617015182>

26. Milashius V., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorg. Chem. Front.* **2018**. 5. 853-864. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, рентгенофазовий аналіз дифрактограм, кристалохімічний аналіз структури сполук, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1039/C7QI00787F>

27. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X (X = Al,Ga,In) systems. *Acta Cryst.* **2019**. A75. e422. (закордонне фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та інтерпретація дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1107/S2053273319091344>

28. Mishra V., Iyer A. K., Mumbaraddi D., Oliynyk A.O., Zuber G., Boucheron A., **Dmytriv G.**, Bernard G.M., Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds LiCu_2Al and LiCu_2Ga . J. Solid State Chem. **2020**. 292. 121703. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, вибір складу фаз для синтезу, інтерпретація дифрактограм, аналіз оптичних властивостей, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121703>

29. Jomaa M., Mishra V., Mumbaraddi D., Chaudchray M., **Dmytriv G.**, Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds Li_2ZnGa and Li_2ZnIn . J. Solid State Chem. **2022**. 306. 122792. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, вибір складу фаз для синтезу, інтерпретація дифрактограм, аналіз оптичних властивостей, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121703>

30. Зайцева К., **Дмитрів Г.** Кристалічна структура сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2022**. 63. 82-87. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та інтерпретація дифрактограм, спільна робота з співавтором щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.082>

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Dmytriv G.S.**, Prystavskij T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K.

Vth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Zloty Potok k/Czestochowy (Poland), 1999, 26.

2. **Dmytriv G.**, Zatorska G., Pavlyuk V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound $Zr_{2-x}Si_{1-x}Li_{x+y}$ ($x = 0.17$, $y = 0.12$) and its Relation with Disilicide $ZrSi_2$. 20th European Crystallographic Meeting, Kraków (Poland), 2001, 346.

3. **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H., Pavlyuk V., Fuess H. Preliminary results for the quasibinary Zintl phase cut $Li_x(Ag_{0.5}In_{0.5})_{1-x}$. 14th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Linz (Austria), 2003, POII-05.

4. Заторська Г., Дмитрів Г., Давидов В., Павлюк В. Нові тернарні галіди $ZrLi_2Ga$, $ZrLiGa$ та $Zr_2Li_{0.5}Ga_{0.5}$. IX наукова конференція "Львівські хімічні читання", Львів, 2003, Н16.

5. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Dolotko O., Kozlov A., Marciniak B., Schroeder G. Nowe Materjaly Anodowe dla Litowych Chemicznych Źródeł Prądu. CLA Sympozjum "Ogniwa i Akumulatory Chemiczne Źródła Prądu w Nauce i Technice", Poznań (Poland), 2004, 65-66.

6. **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H. Solid solutions with NaTl structure in the Li-Ag-In and Li-Zn-Al systems. Xth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2004, 76.

7. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The Crystal structure of $LiAu_2In$ and $LiAg_2In$. IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2005, 53.

8. Чумак І., Павлюк В., Дмитрів Г., Паулі Г., Егренберг Г. Дослідження області гомогенності тернарної фази $LiAg_2In$. X наукова конференція "Львівські хімічні читання-2005", Львів, 2005, Н43.

9. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the $Li_{139}Ag_{20-x}In_{57+x}$ and $Li_{139}Au_{20-x}In_{57+x}$ ($x = 0\div 9$) ternary indides. 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Krakow (Poland), 2006, 8.

10. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Ehrenberg H., Pauly H. Zintl Phases and compounds with related structures in the Li-{Ag,Au}-In systems. XII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2006, 30.
11. Tarasiuk I.I., Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Ehrenberg H., Pauly H. A new $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ and $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ phases in the Li-Cu-Al system. X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2007, 133.
12. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. New compounds in the Li-Cu-Al system. XIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ustronie Slaskie (Poland), 2007, 29.
13. Павлюк В., **Дмитрів Г.**, Тарасюк І., Паулі Г., Еренберг Г. Про кристалічну структуру сполук LiCu_2Al , LiCu_2Sn та Li_2CuSn // XI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2007”, Львів, 2007, Н49.
14. Тарасюк І., Павлюк В., **Дмитрів Г.**, Еренберг Г. Паулі Г. Кристалічна структура фаз $\text{Li}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Sn}$ (T = Cu, Ag). XVII Українська конференція з неорганічної хімії, Львів, 2008, 121.
15. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. Interaction of components in the Li-Cu-Al system. 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Dresden (Germany), 2008, 128.
16. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. Crystal structures of the $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$), $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ and LiCu_2Al ternary compounds. 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (Poland), 2008, 139-140.
17. Копоть С., **Дмитрів Г.**, Павлюк В., Тарасюк І., Еренберг Г., Паулі Г. Взаємодія компонентів у системі Li-Ag-Al. XII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2009”, Львів, 2009, Н81.
18. Chumak I., Ehrenberg H., Trots D., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Pauly H., Eckert J. Structural changes in $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ during electrochemical lithium extraction. Lithium Battery Discussion. Electrode materials, Arcachon (France), 2009, P44.

19. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Phase transition in the LiAg binary compound. XV International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Szklarska Poręba (Poland), 2009, 23.
20. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. 26th European Crystallographic Meeting, Darmstadt (Germany), 2010, s150-s151.
21. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ compound. 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Annecy (France), 2010, 90.
22. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Lithium intermetallic compounds as perspective materials for anode materials. XVI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2010, 43.
23. Tarasiuk I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H., Pauly H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.6}\text{Al}_{14.4}$ – a new ternary derivative of the W_6Fe_7 structure type. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2010, 132.
24. Ehrenberg H., Chumak I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Pauly H., Oswald S. New concept for intermetallic composite anodes in Li-ion batteries. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2010, 18.
25. Мілашюс В., **Дмитрів Г.**, Тарасюк І., Павлюк В. Структурні дослідження фаз системи Li-B-C. XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів, 2013, Н85.
26. Созанський М., **Дмитрів Г.**, Павлюк В. Система Li-Cu-Bi при 200°C. XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів, 2013, Н57.
27. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Interaction of lithium with d- and some p-elements. XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa (Poland), 2013, 67.
28. **Dmytriv G.**, Halapats N., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Crystal structure of a continuous solid solution in the Li-Cu-Ag-Sn system. XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2013, 118.

29. Tarasiuk I., **Dmytriv G.**, Korenovska N., Pavlyuk V., Knapp M., Ehrenberg H. The $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0-4$) solid solution. XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2015, 101.
30. Ehrenberg H., Chumak I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.** Structural compatibilities in solid state batteries. Second Sino German Symposium on All Solid State Battery, Karlsruhe (Germany), 2015, 62
31. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H. Crystal and electronic structure of $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2016, 85.
32. Milashius V., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. New hexagonal structure type of LiBC_3 . XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”, Львів, 2017, Н20.
33. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Pererspective method for receiving of nanostructured Zn-Al alloys. EUROMAT 2017, Thessaloniki (Greece), 2017, A7-I-P-TUE-P1-3.
34. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of quasisecton $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$ with Zintl phases. XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Дніпро, 2018, 93.
35. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Peculiarities of the interaction of *d*-metals with lithium and *p*-metals and semimetals. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2019, 39.
36. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X ($X = \text{Al, Ga, In}$) systems. 32nd European Crystallographic Meeting, Vienna (Austria), 2019, 410.
37. Зайцева К.В., **Дмитрів Г.С.** Кристалічна структура сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga . XVIII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2021”, Львів, 2021, Н33.

ABSTRACT

Dmytriv G. S. Interaction of lithium with *d*-metals and *p*-elements of III-V groups. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

The doctoral thesis on a specialty 02.00.01 – inorganic chemistry (02 – Chemical Sciences). – Ivan Franko National University of Lviv, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The purpose of the work is to solve a scientific problem, which consists in establishing regularities in the structure, nature of the chemical bond, and properties of compounds in lithium systems with *d*-metals and *p*-elements of groups III-V; determining phase equilibria in relevant systems and finding phases for materials of chemical current sources and with unique optical properties. The solution to the scientific problem is based on theoretical foundations and experimental approaches with the involvement of a complex of modern methods.

Double, triple, and one quadruple system are investigated. In particular, changes to two state diagrams of binary Li-Ag systems are proposed (the existence of a phase transition from a cubic to a tetragonal modification of the LiAg phase is established, as well as the concentration limits at which this transition occurs and its temperature) and Li-Bi (the existence of a new binary compound Li_2Bi was discovered, its crystal structure (structural type Mg_2Ga) and decomposition temperature into LiBi and Li_3Bi compounds ($211(2)^\circ\text{C}$) were determined, as well as the phase transition and decomposition temperatures for the LiBi compound were specified).

The isothermal intersections of state diagrams of 10 ternary systems, in which 36 compounds are formed, were constructed, and refined. The systems are sufficiently different in the way the components interact with each other. There are systems in which there is no formation of compounds (Li-Cu-Bi), and in which nine compounds are formed (Li-Cu-Al), there are systems without solubility of the third component in binary compounds (Li-Ag-Sn), and in which solid solutions of significant length (Li-Ag-In) are formed. This variety is explained by the difference

in the electronic structure of the elements that interact in the studied systems and by the size factor of the atoms. A regularity has been established that with the growth of the metallic properties of *p*-elements within the group, the concentration region in which intermetallic compounds are formed narrows.

Isoconcentrates in the ternary systems Li-Zn-Al, Li-Zn-Ga, Li-Zn-In, and the quaternary Li-Cu-Ag-Sn were investigated separately. As a result, the existence of four continuous series of solid solutions was established: $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ and $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Ga}_{1-z})$ with the structure of the Zintl phase (structural type NaTl), $\text{LiCu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ (structural type Cu₂MnAl). In the Li-Zn-In system, on the LiZn-LiIn isoconcentrate, there are two solid solutions with the same structure of the Zintl phase (structural type NaTl), which is associated with a significant difference in the sizes of Zn and In atoms compared to the sizes of Al and Ga atoms.

The classification of the structural types of compounds that are formed in the studied systems according to the classification of P. I. Kropyakevich was carried out. Class 2 includes representatives of the structural type MnCu_2Al : LiAg_2In , LiAu_2In , LiCu_2Ga , LiCu_2Sn , Li_2CuSn , LiAg_2Sn and LiCu_2Al ; structural type Li_2AlSb and its representatives Li_2ZrGa and Li_2CuGa ; $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$ and $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$; $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. Class 5 includes $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ and $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$. $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17$, $y = 0,12$), $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ and $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$. Class 10 includes $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$), LiBC_3 , LiB_2C_2 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ and some other compounds: Li_2ZrSi (structural type Li_2ZnSi), LiZrSi (structural type CdI_2), LiZrGa (structural type YLiSn) and $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,5}$ (structural type AlB_2). Classifying all other structural types in the *Li-T-M* and *Li-M-M'* systems was also done. The regularity was established that with the increase in the period number for d-metals and p-elements, the number of structural types belonging to class 10 increases and decreases the number of structural types belonging to class 5.

The electron density was calculated in a number of compounds, which made it possible to determine the types of bonds in these compounds: $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$, $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ and $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) (in the compounds, in addition to the metallic bond, which is dominant, there is also an Al-

Al covalent interaction), $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ (no covalent interaction, only a metallic bond), $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ (formation of zigzag polycationic chains from Li and Zr atoms with concentration of electron density on individual Si atoms), $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) (almost zero localization of electrons is observed around Li and Ag atoms, while electron concentration is concentrated around In atoms, which are agglomerated into wavy chains), $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ (the compound has a metallic character with the presence of the strongest $\text{B}\cdots\text{C}$ bonds and slightly weaker $\text{B}\cdots\text{B}$ bonds), LiBC_3 (around the Li atoms the electron density goes to zero, while the maximum value of the electron localization function is observed between B and C atoms, as well as between C and C atoms in borographite and graphite layers), $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ (in the structure of the compound, B and Ge atoms form negatively charged polyanions $n[\text{B}_3\text{Ge}_6]^{12m-}$, the charge of which is compensated by positively charged polycations $12n[\text{Li}]^{m+}$), $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ (Sn and Al atoms form negatively charged polyanions $n[\text{Al}_4\text{Sn}_5]^m-$, the charge of which is compensated by positively charged lithium polycations).

Alloys from the homogeneity region of the continuous $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ solid solution series were investigated as anode materials for lithium-ion batteries in half-cells with metallic Li and in full battery cells with a V_2O_5 cathode. The $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ composition ensures high capacity. Thus, replacing some amount of Al with Zn is a promising approach to a composite anode material with improved performance properties. An extraordinary evolution of the basic microstructure is ensured through constant phase transitions in the lithiation-delithiation process between a continuous series of solid solutions (structural type NaTl) and a composite mixture of Al (structural type Cu) and Zn (structural type Mg). It is proposed to add carbon nanotubes to improve the functionality of anode materials based on intermetallic compounds.

On the example of the Li-Ag-In model system, a new approach to the express determination of phases in ternary systems containing lithium is proposed, namely, the process of electrochemical delithiation of the lithium-rich phase (model phase $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$) in situ with simultaneous acquisition of powder diffractograms on synchrotron radiation high intensity. In the given system, this approach made it

possible to trace the phase change with a decrease in the lithium content in the sample in the system in real-time.

Based on the optical reflectance spectra, followed by the comparison of x and y chrominance coordinates in the 1931 International Commission on Illumination (CIE) color space, colored intermetallics that can be obtained without precious metals and that would be attractive for use are identified for the first time: LiCu_2Al (red, $x = 0,329$, $y = 0,362$), LiCu_2Ga (yellow, $x = 0,412$, $y = 0,382$), Li_2ZnGa (purple, $x = 0,329$, $y = 0,309$), and Li_2ZnIn (light blue, $x = 0,309$, $y = 0,315$). It is possible to stabilize the surface of the alloys for their further use with the help of colorless indifferent varnish.

A crystal-chemical analysis of new structural types was carried out, in particular, a ternary homologous series of the general formula $M_{2k+l+2n}M'_{2l+n}X_{k+l+n}$ was derived, the representative of which is the structural type $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ ($k = 2$, $l = 1$ and $n = 2$, Li_2Sn (for block M_2X), LiAl_2Sn (for the MM'_2X block) and Li_2AlSn (for the $M_2M'X$ block), all blocks are obtained from the structural type W), the structural type $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ was derived from the structural type AlB_2 and the structural type $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ from the structural type Li_5Sn_2 or structural type Mo_2B_5 using the group-subgroup relationship based on the Bernighausen formalism, a new compound, $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ was selected for future electrochemical research, in the structure of which layers of lithium atoms located perpendicular to the $[0\ 0\ 1]$ direction were distinguished.

Keywords: lithium, d -metals, p -elements, intermetallics, state diagrams, crystal structure, electronic structure, anode materials, electrochemical lithiation-delithiation, alloys color.

List of publications

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. **Dmytriv G.S.**, Prystavskyj T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K. Prace Naukowe WSP. Chemia. **1999**. 3. 71-76.

2. Zatorska G.M., **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound $Zr_{2-x}Si_{1-x}Li_{x+y}$ ($x = 0.17$, $y = 0.12$) and its Relation with the Disilicide $ZrSi_2$. *J. Alloys and Compounds*. **2002**. 346. 154-157. (Scopus, Q1).

[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00493-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00493-0)

3. Zatorska G.M., **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Davydov V.M., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystallographic investigation of the ternary compounds in the Zr-Li-Si system. *J. of Light Metals*. **2002**. 2. 77-80. (Scopus, Q1).

[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(02\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(02)00025-1)

4. **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**. 178(9). 2825-2831. (Scopus, Q2).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.033>

5. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the $LiAg_2In$ compound *J. Solid State Chem*. **2005**. 178. 3303-3307. (Scopus, Q2).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.005>

6. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. The ternary indide $Li_{278}(In,Ag)_{154}$: a new $n = 6$ variant of cubic $n \times n \times n$ W-type superstructures. *Intermetallics*. **2007**. 15. 1409-1415. (Scopus, Q1).

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.04.014>

7. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Pauly H., Ehrenberg H., Marciniak B., Prochwicz W., Schroeder G. Li-Zn-{Al,Sn} Zintl Phase alloys for the anode materials of lithium batteries. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna*. **2007**. 48. 172-178.

8. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $Li_{12}Cu_{16+x}Al_{26-x}$ ($x = 3.2$): a new intermetallic structure type. *Acta Cryst*. **2008**. C64. i15-i17. (Scopus).

<https://doi.org/10.1107/S0108270108022476>

9. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$): a new structure type related to Laves phases. *Acta Cryst.* **2008**. C64. i73-i75. (Scopus).

<https://doi.org/10.1107/S0108270107065985>.

10. Tarasiuk I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Pauly H., Ehrenberg H. Interaction of the components in the Li-Ag-Sb ternary system. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna.* **2008**. 49. 58-63. (in ukrainian)

11. Chumak I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Oswald S., Eckert J., Trill H., Eckert H., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$ alloys as anode materials for rechargeable Li-ion batteries // *J. Mater. Res.* **2010**. 25(8). 1492-1499. (Scopus, Q1).

<https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0191>

12. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Polymorphism of LiAg. *Solid State Sci.* **2010**. 12. 274-280. (Scopus, Q1).

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.006>

13. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. *Acta Cryst.* **2010**. A66. s150-s151.

<https://doi.org/10.1107/S0108767310096649>

14. Tarasiuk I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Pauly H., Ehrenberg H. Interaction of the components in the Li-Ag-Sn ternary systems. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna.* **2010**. 51. 10-17. (in ukrainian)

15. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Pauly H., Eckert J., Ehrenberg H. New real ternary and pseudoternary phases in the Li-Au-In-system. *J. Solid State Chem.* **2011**. 184. 1328–1332. (Scopus, Q1).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.020>

16. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Chumak I., Ehrenberg H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.60}\text{Al}_{14.37}$: a new ternary derivative of the binary Laves phases. *Acta Cryst.* **2011**. C67. i59-i62. (Scopus).

<https://doi.org/10.1107/S0108270111048566>

17. Galapats N., Tarasiuk I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Polymorphism of Li_3Sb binary compound. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna.* **2012.** 53. 133-139. (in ukrainian)
18. Chumak I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H. The crystal and electronic structure of the $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0.05$) indide. *J. Solid State Chem.* **2013.** 197. 248-253. (Scopus, Q2).
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.049>
19. **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Pavlyuk V. Li-Ag-Ga system. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna.* **2014.** 55. 29-36. (in ukrainian)
20. Pavlyuk V., Milashys V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. A new tetragonal structure type for $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. *Acta Cryst.* **2015.** C71. 39-43. (Scopus, Q3).
<https://doi.org/10.1107/S2053229614025510>
21. **Dmytriv G.**, Sozanskyi M., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H. Li-Cu-Bi system. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna.* **2015.** 56. 40-45. (фахове видання). (in ukrainian)
22. Pavlyuk V., Sozanskyi M., **Dmytriv G.**, Indris S., Ehrenberg H. Amendment of the Li-Bi Phase Diagram Crystal and Electronic Structure of Li_2Bi . *J. Phase Equilib. Diffus.* **2015.** 36. 544-553. (Scopus, Q2).
<https://doi.org/10.1007/s11669-015-0409-z>
23. Pavlyuk V., Ciesielski W., Rozdzyńska-Kielbik B., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ as a new derivative of the Mo_2B_5 and Li_5Sn_2 structure types. *Acta Cryst.* **2016.** C72. 561-565. (Scopus, Q3).
<https://doi.org/10.1107/S2053229616009384>
24. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Ehrenberg H. $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ as a new ordered superstructure of the $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ type. *Acta Cryst.* **2017.** C73. 337-342. (Scopus).
<https://doi.org/10.1107/S205322961700420X>
25. Milashius V., Pavlyuk V., Kluziak K., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. LiBC_3 : a new borocarbide based on the graphene and heterographene networks. *Acta Cryst.* **2017.** C73. 984-989. (Scopus).

<https://doi.org/10.1107/S2053229617015182>

26. Milashius V., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li-B-C system. *Inorg. Chem. Front.* **2018**. 5. 853–864. (Scopus, Q1).

<https://doi.org/10.1039/C7QI00787F>

27. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X (X = Al,Ga,In) systems. *Acta Cryst.* **2019**. A75. e422.

<https://doi.org/10.1107/S2053273319091344>

28. Mishra V., Iyer A. K., Mumbaraddi D., Oliynyk A.O., Zuber G., Boucheron A., **Dmytriv G.**, Bernard G.M., Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds LiCu₂Al and LiCu₂Ga. *J. Solid State Chem.* **2020**. 292. 121703. (Scopus, Q2).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121703>

29. Jomaa M., Mishra V., Mumbaraddi D., Chaudchray M., **Dmytriv G.**, Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds Li₂ZnGa and Li₂ZnIn. *J. Solid State Chem.* **2022**. 306. 122792. (Scopus, Q2).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121703>

30. Zaitseva K., **Dmytriv G.** Crystal structure of Li₂CuGa and LiCu₂Ga compounds // *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna.* **2022**. 63. 82–87. (in ukrainian).

<http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.082>

Scientific works that certify the approbation of the dissertation materials:

1. **Dmytriv G.S.**, Prystavskyj T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K. V International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Zloty Potok k/Czestochowy (Poland), 1999, 26.

2. **Dmytriv G.**, Zatorska G., Pavlyuk V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound Zr_{2-x}Si_{1-x}Li_{x+y} (x = 0.17,

y = 0.12) and its Relation with Disilicide $ZrSi_2$. 20th European Crystallographic Meeting, Kraków (Poland), 2001, 346.

3. **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H., Pavlyuk V., Fuess H. Preliminary results for the quasibinary Zintl phase cut $Li_x(Ag_{0.5}In_{0.5})_{1-x}$. 14th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Linz (Austria), 2003, POII-05.

4. Zatorska G., **Dmytriv G.**, Davydov V., Pavlyuk V. New ternary gallides $ZrLi_2Ga$, $ZrLiGa$ and $Zr_2Li_{0.5}Ga_{0.5}$. IX naukova konferenciya “Lvivski khimichni chytannia – 2003”, Lviv, 2003, H16. (in ukrainian)

5. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Dolotko O., Kozlov A., Marciniak B., Schroeder G. Nowe Materjaly Anodowe dla Litowych Chemicznych Źródeł Prądu. CLA Sympozjum “Ogniwa i Akumulatory Chemiczne Źródła Prądu w Nauce i Technice”, Poznań (Poland), 2004, 65-66.

6. **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H. Solid solutions with NaTl structure in the Li-Ag-In and Li-Zn-Al systems. X International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2004, 76.

7. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The Crystal structure of $LiAu_2In$ and $LiAg_2In$. IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2005, 53.

8. Chumak I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H. Investigations of the homogeneity range of the ternary phase $LiAg_2In$. X naukova konferenciya “Lvivski khimichni chytannia – 2005”, Lviv, 2005, H43. (in ukrainian)

9. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the $Li_{139}Ag_{20-x}In_{57+x}$ and $Li_{139}Au_{20-x}In_{57+x}$ ($x = 0\div 9$) ternary indides. 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Krakow (Poland), 2006, 8.

10. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Ehrenberg H., Pauly H. Zintl Phases and compounds with related structures in the Li-{Ag,Au}-In systems. XII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2006, 30.

11. Tarasiuk I.I., Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Ehrenberg H., Pauly H. A new $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ and $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ phases in the Li-Cu-Al system. X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2007, 133.
12. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. New compounds in the Li-Cu-Al system. XIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ustronie Slaskie (Poland), 2007, 29.
13. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Pauly H., Ehrenberg H. About crystal structure of LiCu_2Al , LiCu_2Sn and Li_2CuSn compounds. XI naukova konferenciya "Lvivski khimichni chytannia – 2007", Lviv, 2007, H49. (in ukrainian)
14. Tarasiuk I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. Pauly H. Crystal structure of $\text{Li}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Sn}$ (T = Cu, Ag) phases. XVII Ukrainska konferenciya z neorganichnoi khimii, Lviv, 2008, 121. (in ukrainian)
15. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. Interaction of components in the Li-Cu-Al system. 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Dresden (Germany), 2008, 128.
16. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. Crystal structures of the $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ (x = 3.2), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ (x = 1.16), $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ and LiCu_2Al ternary compounds. 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (Poland), 2008, 139-140.
17. Kopot S., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. Interaction of the components in the Li-Ag-Al system. XII naukova konferenciya "Lvivski khimichni chytannia – 2009", Lviv, 2009, H81. (in ukrainian)
18. Chumak I., Ehrenberg H., Trots D., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Pauly H., Eckert J. Structural changes in $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ during electrochemical lithium extraction. Lithium Battery Discussion. Electrode materials, Arcachon (France), 2009, P44.
19. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Phase transition in the LiAg binary compound. XVth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Szklarska Poręba (Poland), 2009, 23.

20. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. 26th European Crystallographic Meeting, Darmstadt (Germany), 2010, s150-s151.
21. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ compound. 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Annecy (France), 2010, 90.
22. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Lithium intermetallic compounds as perspective materials for anode materials. XVI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2010, 43.
23. Tarasiuk I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H., Pauly H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.6}\text{Al}_{14.4}$ – a new ternary derivative of the W_6Fe_7 structure type. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2010, 132.
24. Ehrenberg H., Chumak I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Pauly H., Oswald S. New concept for intermetallic composite anodes in Li-ion batteries. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2010, 18.
25. Milashius V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Pavlyuk V. Structural investigations of phases of the Li-B-C system. XIV naukova konferenciya “Lvivski khimichni chytannia – 2013”, Lviv, 2013, H85. (in ukrainian)
26. Sozanskyi M., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Li-Cu-Bi system at the 200°C. XIV naukova konferenciya “Lvivski khimichni chytannia – 2013”, Lviv, 2013, H57. (in ukrainian)
27. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Interaction of lithium with *d*- and some *p*-elements. XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa (Poland), 2013, 67.
28. **Dmytriv G.**, Halapats N., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Crystal structure of a continuous solid solution in the Li-Cu-Ag-Sn system. XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2013, 118.
29. Tarasiuk I., **Dmytriv G.**, Korenovska N., Pavlyuk V., Knapp M., Ehrenberg H. The $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0-4$) solid solution. XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2015, 101.

30. Ehrenberg H., Chumak I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.** Structural compatibilities in solid state batteries. Second Sino German Symposium on All Solid State Battery, Karlsruhe (Germany), 2015, 62
31. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H. Crystal and electronic structure of $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2016, 85.
32. Milashius V., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. New hexagonal structure type of LiBC_3 . XVI naukova konferenciya “Lvivski khimichni chytannia – 2017”, Lviv, 2017, H20.
33. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Pererspective method for receiving of nanostructured Zn-Al alloys. EUROMAT 2017, Thessaloniki (Greece), 2017, A7-I-P-TUE-P1-3.
34. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of quasisecton $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$ with Zintl phases. XX Ukrainiska konferenciya z neorganichnoi khimii za uchastiu zakordonnyh uchenyh, Dnipro, 2018, 93.
35. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Peculiarities of the interaction of d-metals with lithium and p-metals and semimetals. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2019, 39.
36. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X (X = Al,Ga,In) systems. 32nd European Crystallographic Meeting, Vienna (Austria), 2019, 410.
37. Zaitseva K.V., **Dmytriv G.S.** Crystal structure of Li_2CuGa and LiCu_2Ga compounds. XVIII naukova konferenciya “Lvivski khimichni chytannia – 2021”, Lviv, 2021, H33 (in ukrainian).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	17
1.1. Подвійні системи.....	17
1.1.1. Подвійні системи літію з <i>d</i> -металами	17
1.1.1.1. Подвійні системи з незмішуванням компонентів.....	17
1.1.1.2. Подвійні системи літію з <i>d</i> -металами I і VIII груп з літієм. 18	
1.1.1.3. Подвійні системи літію з <i>d</i> -металами II групи	18
1.1.2. Подвійні системи літію з <i>p</i> -елементами	21
1.1.2.1. Подвійні системи літію з <i>p</i> -елементами III групи	21
1.1.2.2. Подвійні системи літію з <i>p</i> -елементами IV групи.....	22
1.1.2.3. Подвійні системи літію з <i>p</i> -елементами V групи	23
1.2. Потрійні системи.....	28
1.2.1. Потрійні системи Li- <i>T-M</i>	28
1.2.1.1. Потрійні системи Li- <i>T-B</i>	28
1.2.1.2. Потрійні системи Li- <i>T-Al</i>	29
1.2.1.3. Потрійні системи Li- <i>T-Ga</i>	35
1.2.1.4. Потрійні системи Li- <i>T-In</i>	37
1.2.1.5. Потрійні системи Li- <i>T-Tl</i>	38
1.2.1.6. Потрійні системи Li- <i>T-C</i>	39
1.2.1.7. Потрійні системи Li- <i>T-Si</i>	39
1.2.1.8. Потрійні системи Li- <i>T-Ge</i>	44
1.2.1.9. Потрійні системи Li- <i>T-Sn</i>	51
1.2.1.10. Потрійні системи Li- <i>T-Pb</i>	55
1.2.1.11. Потрійні системи Li- <i>T-Sb</i>	58
1.2.1.12. Потрійні системи Li- <i>T-Bi</i>	60
1.2.2. Потрійні системи Li- <i>M-M'</i>	62
1.3. Висновки з літературного огляду	66

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ...	75
2.1. Вихідні матеріали.....	75
2.2. Виготовлення зразків.....	75
2.2.1. Сплавляння в електродуговій печі	75
2.2.2. Сплавляння в муфельній печі в залізних тиглях	76
2.2.3. Сплавляння в індукційній печі в танталових тиглях	76
2.3 Термічна обробка сплавів.....	76
2.4. Рентгенівський фазовий аналіз.....	77
2.5. Уточнення кристалічної структури сполук методом порошку	78
2.6. <i>In situ</i> високотемпературна порошкова дифракція.....	78
2.7. Визначення кристалічної структури сполук методом монокристалу.....	79
2.8. Розрахунок електронної структури	79
2.9. Електрохімічні дослідження сплавів.....	80
2.10. Електрохімічне літіювання-делітіювання сплавів.....	80
2.11. Диференційна скануюча калориметрія.	81
2.12. Отримання спектрів оптичного відбиття.....	81
РОЗДІЛ 3. ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ.....	82
3.1. Подвійні системи.....	82
3.1.1. Система Li-Ag.....	82
3.1.2. Система Li-Sb	89
3.1.3 Система Li-Bi.....	91
3.2. Потрійні системи.....	97
3.2.1. Система Li-Zr-Si	97
3.2.2. Система Li-Cu-Al	98
3.2.3. Система Li-Cu-Bi.....	99
3.2.4. Система Li-Ag-Al	101
3.2.5. Система Li-Ag-Ga.....	103
3.2.6. Система Li-Ag-In.....	105
3.2.7 Система Li-Ag-Sn	106
3.2.8. Система Li-Ag-Sb	107

3.2.9. Система Li-B-C.....	108
3.2.10. Система Li-Al-Sb.....	110
3.3. Окремі тверді розчини на основі фаз Цинтля, СТ NaTl.....	111
3.3.1. Твердий розчин Ag в бінарній фазі Цинтля LiIn, СТ NaTl	111
3.3.2. Твердий розчин Au в бінарній фазі Цинтля LiIn, СТ NaTl	113
3.3.3. Неперервний ряд твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$	116
3.3.4. Неперервний ряд твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Ga}_{1-z})$	118
3.3.5. Обмежені тверді розчини в бінарних сполуках LiIn та LiZn.	118
3.3.6. Неперервний ряд твердого розчину $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$	120
3.3.7. Неперервний ряд твердого розчину в системі Li-Cu-Ag-Sn.....	121
РОЗДІЛ 4. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК	123
4.1. Структурні типи, які належать Класу 2	123
4.2. Структурні типи, які належать Класу 5	135
4.3. Структурні типи, які належать Класу 8	143
4.4. Структурні типи, які належать Класу 10	147
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ	154
5.1. Сплави системи Li-Zn-Al як анодні матеріали хімічних джерел струму.....	154
5.2. Електрохімічне делітіювання $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$	172
РОЗДІЛ 6. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ	176
6.1. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.60}\text{Al}_{14.37}$	176
6.2. $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$).....	178
6.3. $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$	179
6.4. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$).....	181
6.5. $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$	182
6.6. $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$	183
6.7. $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0.05$)	185
6.8. $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$	188
6.9. LiBC_3	190
6.10. $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$	191

6.11. $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$	193
6.12. Li_2Bi	194
РОЗДІЛ 7. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ.....	197
7.1. Залежність кольорів сплавів від VEC	198
7.2. Кольорові сплави LiCu_2Al та LiCu_2Ga	202
7.2. Кольорові сплави Li_2ZnGa та Li_2ZnIn	208
РОЗДІЛ 8. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТА БУДОВИ СПОЛУК..	212
8.1. Взаємодія компонентів у подвійних, потрійних та почетвірних системах	212
8.2. Особливості кристалічної структури інтерметалідів	219
8.3. Загальні закономірності утворення хімічних зв'язків в сполуках систем Li-T-M	240
ВИСНОВКИ.....	245
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	249
ДОДАТКИ.....	292

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

<i>T</i>	<i>d</i> -метал;
<i>M</i>	<i>p</i> -елемент;
ПСТ	правильна система точок;
ПГ	просторова група;
СП	символ Пірсона;
СТ	структурний тип;
КБ	координаційний багатогранник;
КЧ	координаційне число;
ат. %	атомні відсотки;
мас. %	масові відсотки;
ІМС	інтерметалічна сполука;
<i>a, b, c, α, β, γ</i>	параметри елементарної комірки;
<i>V</i>	об'єм елементарної комірки;
<i>δ</i>	міжатомна відстань;
<i>x, y, z</i>	кристалографічні осі;
<i>x/a, y/b, z/c</i>	координати атомів у частках параметрів комірки;
<i>B</i>	теплові параметри коливань атомів;
VEC	концентрація валентних електронів;
TB-LMTO-ASA	tight-binding linear muffin-tin orbital method in the atomic spheres approximation;
ELF	функції локалізації електронів;
DOS	густина станів;
COHP	заселеність Гамільтоніана кристалічних орбіталей;
iCOHP	інтегральна заселеність Гамільтоніана кристалічних орбіталей;
CIE	Міжнародна комісія з освітлення.

ВСТУП

Актуальність теми. Фактично, з часів зародження цивілізації, для забезпечення потреб людини постійно створюються нові матеріали. Одну з ключових ролей, починаючи з бронзового віку, а далі з настанням залізної доби і до цього часу відіграють метали і їх сплави, що, безсумнівно, визначає стан науково-технічного прогресу та сьогоденного розвитку економіки. Дослідження металічних систем залишається надзвичайно актуальним, особливо у зв'язку з новими викликами, які стоять перед матеріалами, котрі використовуються в сучасній техніці.

Особливим металом в періодичній системі хімічних елементів, який заслуговує уваги, є літій, адже він найлегший серед усіх відомих металів і є металом з найнижчим електродним потенціалом, що робить його просто незамінним у високоенергоємних хімічних джерелах струму. Поряд з тим, не слід його недооцінювати у застосуванні як легуючого металу до певних видів сплавів, зокрема для зменшення густини сплаву чи покращення певних фізичних та фізико-хімічних характеристик, такі як корозійностійкість, міцність та пластичність. Окрім того, літій має свою нішу застосування в атомній енергетиці, як теплоносій.

d-Метали є надзвичайно різноманітними за фізичними та хімічними властивостями; за способами їхнього застосування. Фактично, немає жодної галузі промисловості, де б не використовувались *d*-метали, чи сплави на їх основі. Це є як великотонажне виробництво сталей чи сплавів на основі міді та цинку, так і використання інших *d*-металів як спеціальних додатків до сплавів. *d*-Метали та їхні сполуки мають широке застосування як конструкційні матеріали, каталізатори, анодні матеріали в хімічних джерелах струму, акумулятори водню, термоелектричні сплави та багато іншого.

Існує суттєва різниця і між фізичними та хімічними властивостями *p*-елементів, навіть якщо брати до уваги лише елементи III-V груп, адже серед них є як типові неметали, тверді, як бор чи карбон, чи м'які як фосфор, так і метали, зокрема широко поширений в природі та з надзвичайно

різноманітними способами застосування алюміній. Враховуючи це, можна зрозуміти наскільки різноманітними властивостями володіють сполуки цих елементів.

Поєднання літію, *d*-металів та *p*-елементів значно розширює можливість отримати надсучасних матеріалів з надзвичайно цікавими функціональними властивостями. Фактично, сьогодні основою для пошуку нових матеріалів і надалі залишається дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем. Подальшим кроком є визначення кристалічної структури інтерметалічних фаз, які утворюються в цих системах, і на основі знань про структуру, як кристалічну, так і електронну, можна передбачати ті чи інші властивості нових інтерметалічних фаз. Такий комплексний підхід дозволить отримувати матеріали із комплексом необхідних властивостей і успішно їх застосовувати на практиці у майбутньому.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету впродовж 1999-2022 років в рамках таких держбюджетних тем: “Кристалохімія інтерметалічних сполук (діаграми стану, структура, властивості) – основа пошуку нових матеріалів” , номер держреєстрації 0103U001888 (2003-2005 рр.); “Умови утворення та кристалохімічні особливості нових інтерметалідів”, номер держреєстрації 0106U001300 (2006-2008 рр.); “Інтерметаліди літію та цинку як електродні матеріали для хімічних джерел енергії”, номер держреєстрації 0106U001309 (2006-2008 рр.); “Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності”, номер держреєстрації 0109U002070 (2009-2011 рр.); “Високоенергоємні електродні матеріали для металогідридних та літієвих хімічних джерел струму”, номер держреєстрації 0109U002077 (2009-2010 рр.); “Інтерметаліди для анодів літій-іонних та металогідридних батарей”, номер держреєстрації 0111U001089 (2011-2012 рр.); “Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах”, номер державної реєстрації

0112U001279 (2012-2014 pp.); “Нові високоенергоємні електродні матеріали для літій-іонних та металогідридних акумуляторів”, номер державної реєстрації 0113U003056 (2013-2014 pp.); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями”, номер державної реєстрації 0115U003257 (2015-2017 pp.); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0118U003609 (2018-2020 pp.); “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766 (2021-2023 pp.) та українсько-німецьких проектів “Потрійні фазові діаграми, які включають фази Цинтля з структурним типом NaTl (B32)”, номер державної реєстрації 0104U0109558 (2004-2005 pp.) та “Нові легкі інтерметаліди літію для акумуляторів водню“, номер державної реєстрації 0109U005600 (2009-2010 pp.).

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є вирішення наукової проблеми, яка полягає у встановленні закономірностей у будові, природі хімічного зв'язку та властивостях сполук у системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп; визначенні фазових рівноваг у відповідних системах та пошуку фаз для матеріалів хімічних джерел струму та з особливими оптичними властивостями. Вирішення наукової проблеми опирається на теоретичні основи та експериментальні підходи із залученням комплексу сучасних методів.

Для досягнення цієї мети потрібно вирішити такі задачі:

- синтезувати двохкомпонентні, трьохкомпонентні і за можливості чотирьохкомпонентні сплави літію, *d*-металів та *p*-елементів III-V груп (за винятком N, P та As);
- на основі рентгенофазового аналізу уточнити діаграми стану подвійних систем; побудувати та уточнити ізотермічні перетини діаграм стану відповідних потрійних систем;

- на основі рентгеноструктурного (методи порошку та монокристалу) визначити кристалічну структуру нових фаз;
- провести обчислення електронної структури синтезованих сполук;
- здійснити кристалохімічний аналіз та систематизувати структури досліджуваних сполук для встановлення їхніх взаємозв'язків з раніше відомими;
- вивчити властивості синтезованих сплавів та запропонувати сфери їхнього застосування.

Об'єктом дослідження є взаємодія літію, *d*-металів та *p*-елементів III-V груп (за винятком N, P та As) у подвійних, потрійних, а подекуди в почетвірних системах, а також кристалохімічні особливості фаз, які утворюються в цих системах.

Предметом дослідження є фазові діаграми подвійних та потрійних систем, кристалічні та електронні структури отриманих фаз, властивості синтезованих сплавів

Методи дослідження:

- електродугова плавка;
- плавка в муфельній печі в залізних тиглях;
- плавка в індукційній печі в танталових тиглях;
- гомогенізуючий відпал;
- рентгенофазовий аналіз;
- рентгеноструктурний аналіз (методи порошку та монокристалу);
- диференційна скануюча калориметрія;
- розрахунок електронної густини;
- кристалохімічний аналіз;
- поміри властивостей:
 - електрохімічні дослідження сплавів,
 - електрохімічне літіювання та делітіювання,
 - відбивальна оптична здатність.

Наукова новизна одержаних результатів.

Одержані результати забезпечують новий вклад в розвиток наукового напрямку, який, поєднуючи комплекс теоретичних та експериментальних методів, дозволяє встановити основні закономірності у будові, природі хімічного зв'язку та властивостях інтерметалічних сполук у системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп:

1. Здійснено уточнення діаграм стану трьох подвійних систем: Li-Ag, Li-Sb та Li-Bi, які тривалий час тому досліджувались, але не повністю коректно.

2. Побудовано та уточнено ізотермічні перетини діаграм стану 10 потрібних систем (Li-Zr-Si, Li-Cu-Al, Li-Cu-Bi, Li-Ag-Al, Li-Ag-Ga, Li-Ag-In, Li-Ag-Sn, Li-Ag-Sb, Li-B-C, Li-Al-Sb), в яких існує 36 сполук. На основі експериментальних та літературних даних встановлена закономірність, що із зростанням металічних властивостей *p*-елементів в межах групи звужується концентраційна область в якій утворюються інтерметалічні сполуки.

3. Окремо встановлено існування чотирьох неперервних рядів твердих розчинів: $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$ та $\text{Li}(\text{Ga}_{1-z}\text{Zn}_z)$ зі структурою фази Цинтля (структурний тип (CT) NaTl), $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$ зі структурою CT $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$ та $\text{LiCu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ зі структурою CT MnCu_2Al .

4. Проведено класифікацію власних СТ сполук, які утворюються в досліджуваних системах згідно класифікації П.І. Крип'якевича. Встановлено закономірність, що із зростанням номеру періоду для *d*-металів та *p*-елементів зростає кількість власних СТ, які належать до 10 класу, і зменшується кількість СТ, які належать до 5 класу.

5. Проведено розрахунок електронної структури для низки сполук, що дозволило визначити типи зв'язків у цих сполуках: $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$, $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ та $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) (в сполуках окрім металевого зв'язку, який є домінуючим, також існує ковалентна взаємодія Al-Al), $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ (відсутня ковалентна взаємодія, лише металевий зв'язок), $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ (утворення зигзагоподібних полікатіонних ланцюгів із атомів Li та Zr з концентруванням електронної густини на окремих атомах Si),

$\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) (навколо атомів Li та Ag спостерігається майже нульова локалізація електронів, тоді як концентрація електронів зосереджується навколо атомів In, які агломеровані в хвилеподібні ланцюги), $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ (сполука має металевий характер з наявністю найміцніших зв'язків $\text{B}\cdots\text{C}$ та дещо слабших зв'язків $\text{B}\cdots\text{B}$), LiBC_3 (навколо атомів Li електронна густина прямує до нуля, тоді як максимальне значення функції електронної локалізації спостерігається між атомами B і C, а також між атомами C і C в борграфітовому та графітовому шарах), $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ (в структурі сполуки атоми B і Ge утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{B}_3\text{Ge}_6]^{12m-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатионами $12n[\text{Li}]^{m+}$), $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ (атоми Sn та Al утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{Al}_4\text{Sn}_5]^{m-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатионами літію).

6. Визначено оптимальний сплав складу $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ як анодного матеріалу для літій-іонних батарей з високою ємністю. Особлива еволюція базової мікроструктури забезпечується через постійні фазові переходи в процесі літіювання-делітіювання між неперервним рядом твердих розчинів (структурний тип NaTl) та композитною сумішшю Al (структурний тип Cu) і Zn (структурний тип Mg). Для покращення функціональності анодних матеріалів на основі інтерметалічних сполук (ІМС) запропоновано додавати карбонові нанотрубки.

7. На прикладі модельної системи Li-Ag-In вперше запропоновано новий підхід до експресного визначення фаз в потрійних системах, які містять літій, а саме процес електрохімічного делітіювання багатойодної на літій фази (модельна фаза $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$) в режимі *in situ* з одночасним отриманням порошкових дифрактограм на синхротронному випромінюванні високої інтенсивності.

8. На основі спектрів оптичного відбиття з наступним порівнянням координати кольоровості x і y на колірному просторі Міжнародної комісії з освітлення (CIE) 1931 вперше визначено кольорові інтерметаліди, які можна отримати без дорогоцінних металів і які були б привабливими для застосування: LiCu_2Al (червоний, $x = 0,329$, $y = 0,362$), LiCu_2Ga (жовтий,

$x = 0,412$, $y = 0,382$), Li_2ZnGa (фіолетовий, $x = 0,329$, $y = 0,309$) та Li_2ZnIn (світло-блакитний, $x = 0,309$, $y = 0,315$). Стабілізувати поверхню сплавів для їхнього подальшого застосування можна за допомогою безколірного індиферентного лаку.

9. Проведено кристалохімічний аналіз нових структурних типів, зокрема виведено новий гомологічний ряд загальної формули $M_{2k+l+2n}M'_{2l+n}X_{k+l+n}$, представником якого є СТ $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ ($k = 2$, $l = 1$ і $n = 2$, Li_2Sn (для блоку M_2X), LiAl_2Sn (для блоку MM'_2X) і Li_2AlSn (для блоку $M_2M'X$), усі блоки отримано із СТ W), виведено СТ $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ з СТ AlB_2 та СТ $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ з СТ Li_5Sn_2 або СТ Mo_2B_5 за допомогою співвідношення група–підгрупа на основі формалізму Берніггаузена, вибрано нову сполуку, $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, для майбутніх електрохімічних досліджень, в структурі якої виокремлено шари з атомів літію, розташовані перпендикулярно напрямку $[0\ 0\ 1]$.

Практичне значення одержаних результатів.

В першу чергу, результати є важливими для неорганічної хімії, оскільки розширюють знання про взаємодію компонентів в системах літію з d -металами та p -елементами III-V груп на предмет фазових рівноваг в системах та кристалічну і електронну структуру відповідних сполук. Зокрема, поповнено бази даних кристалічних структур сполук: ICSD 433880 (структура сполуки LiB_2C_2), ICSD 424483 (структура сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$)), CCDC 1580572 (структура сполуки LiBC_3), CCDC 1538122 (структура сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$), CCDC 1484497 (структура сполуки $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$), , PCD 1631350 (структура сполуки LiAg), PCD 1229719 (структура сполуки Li_3Sb), PCD 1723949 (структура сполуки Li_2Bi), PCD 1210437 (структура сполуки LiAg_2In), PCD 1225508 (структура сполуки LiAu_2In), PCD 1234992 (структура сполуки LiAg_2Sn), PCD 1234990 (структура сполуки LiCu_2Sn), PCD 1234990 (структура сполуки LiCu_2Sn), PCD 1323223 (структура сполуки $\text{Li}_{278}(\text{In},\text{Ag})_{154}$), PCD 1225509 (структура сполуки $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$), PCD 1230680 (структура сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$)), PCD 1624587 (структура сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$

($x=3.2$)), PCD 1632979 (структура сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.60}\text{Al}_{14.37}$), PCD 1126976 (структура сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$), PCD 1624616 (структура сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x=1.16$)), PCD 1146689 (структура сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$), PCD 1412271 (структура сполуки $\text{Zr}_{2-x}\text{Li}_{x+y}\text{Si}_{1-y}$, $x=0.17$, $y=0.12$), PCD 1144564 (структура сполуки $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$), PCD 1146708 (структура сполуки LiBC_3), PCD 1142272 (структура сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$), PCD 1728047 (структура сполуки LiB_2C_2).

Результати отримані під час дослідження електрохімічних властивостей сплавів з області гомогенності неперервних твердих розчинів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ мають важливе значення для створення нових анодних матеріалів для літієвих хімічних джерел струму, зокрема $\text{Li}(\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.8})$, з покращеними експлуатаційними властивостями за рахунок композитної структури.

Визначено кольорові інтерметаліди, які не містять дорогоцінних металів і є перспективними для застосування, зокрема LiCu_2Al та LiCu_2Ga .

Одержані результати впроваджено в навчальний процес на хімічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема в таких курсах як “Функціональні матеріали”, “Фізичні властивості неорганічних матеріалів”, “Вибрані розділи кристалохімії неорганічних сполук”, “Нові матеріали на основі інтерметалічних сполук”, “Методи визначення електронної структури”, “Металознавство”.

Особистий внесок здобувача. Формулювання ідеї дослідження, постановка завдань, огляд та аналіз літератури за темою дисертації автор здійснив самостійно. Також автор виконав більшу частину експериментальних досліджень починаючи із синтезу сплавів і завершуючи математичною обробкою результатів, включно з вибором об’єктів та методів досліджень.

Також автор отримав частину результатів у тісній співпраці з низкою науковців, аспірантів та студентів кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка: Т. Приставським, Г. Заторською, В. Мілашюс, М. Созанським, Н. Галапац, К. Зайцевою, В. Корданом, І. Тарасюком, та закордонними партнерами: Е. Бартошак-Адамською, М. Яскульським (отримання масивів монокристалічних даних та

обговорення кристалічної структури, Університет імені Адама Міцкевича м. Познань, Польща), Г. Паулі (синтез сплавів в залізних тиглях, Технічний університет м. Дармштадт, Німеччина), І. Чумаком (отримання масивів монокристальних даних та електрохімічні дослідження, Лейбніц інститут твердого тіла та дослідження матеріалів, м. Дрезден, Німеччина та Технологічний Інститут м. Карлсруе, Німеччина), В. Цесельським, Б. Марціняком, В. Прохвічом, Б. Рождинською-Келбік, К. Ключязк (отримання масивів монокристальних даних та електрохімічні дослідження, Університет гуманітарних та природничих наук ім. Яна Длугоша, м. Ченстохова, Польща), А. Маром (спектральні дослідження кольорових сплавів, Університет Альберти, м. Едмонтон, Канада). Неоціненну допомогу під час планування та виконання експериментів надав професор Гельмут Еренберг (Технічний університет м. Дармштадт, Німеччина, Лейбніц інститут твердого тіла та дослідження матеріалів, м. Дрезден, Німеччина та Технологічний Інститут м. Карлсруе, Німеччина), зокрема це стосується замовлення чистих металів, доступу до аргонових боксів, порошкових дифрактометрів, зокрема *in-situ* високотемпературної дифракції, а також отримання дифрактограм на синхротроні DESY (м. Гамбург, Німеччина). І на останок, слід відмітити вагому допомогу на усіх етапах досліджень та обговорення результатів професора Володимира Павлюка (Львівський національний університет імені Івана Франка).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на Європейських з'їздах кристалографів (2001, м. Краків, Польща; 2010, м. Дармштадт, Німеччина; 2019, м. Відень, Австрія); Міжнародних семінарах з фізики та хімії твердого тіла (1999, с. Злотий Поток, Польща; 2004, м. Львів; 2006, м. Львів; 2007, с. Устронь Сльонський, Польща; 2009, с. Шклярська Поремба, Польща; 2010, м. Львів; 2013, м. Ченстохова, Польща; 2015, м. Львів; 2018, м. Львів), Міжнародних конференція з твердотільних сполук перехідних елементів (2003 м. Лінц, Австрія; 2006, м. Краків, Польща; 2008, м. Дрезден, Німеччина; 2010, м. Ансі, Франція),

Наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (2003, 2005, 2007, 2009, 2013, 2017, 2019, 2021, м. Львів), Міжнародних конференціях з кристалохімії інтерметалічних сполук (2005, 2007, 2010, 2013, 2016, 2019, м. Львів), Українських конференціях з неорганічної хімії (2008, м. Львів; 2018, м. Дніпро), а також Симпозіумі “Батареї та акумулятори, хімічні джерела струму в науці та техніці (2004, м. Познань, Польща), Кристалографічному конфераторіумі (2008, м. Вроцлав, Польща), Дискусії з електродних матеріалів літєвих батарей (2009, м. Аркашон, Франція), Китайсько-Німецькому симпозіумі з твердотільних батарей (2015, м. Карлсруе, Німеччина), ЄВРОМАТ (2017, м. Салоніки, Греція) та на щорічних звітних наукових конференціях викладачів та співробітників Львівського національного університету імені Івана Франка.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 67 наукових робіт, із них 7 у наукових фахових виданнях України, 20 у зарубіжних наукових журналах, проіндексованих міжнародною наукометричною базою даних Scopus та/або WoS, 3 в інших закордонних виданнях та 37 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. В цих роботах наявні 13 публікацій, які розкривають основні результати дисертації, у виданнях, віднесених до першого і другого кuartилів (Q1 і Q2) та п'ять публікацій у виданнях, віднесених до третього кuartилію (Q3), відповідно до класифікації SCImago Journal Rank.

Структура дисертації. Дисертаційна робота є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису, викладена на 363 друкованих сторінках та має такі основні структурні елементи: анотації українською та англійською мовами, вступ, вісім розділів, висновки, перелік використаних джерел і додатки. Список використаних джерел містить 496 найменувань, з них 67 – публікації здобувача. Робота містить 65 таблиць і та 159 рисунки в основному тексті і 17 таблиць та 18 рисунків у додатках.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Подвійні системи

1.1.1. Подвійні системи літію з *d*-металами

Оскільки із 30 подвійних систем літію з *d*-металами діаграми стану побудовано для 22, то огляд діаграм стану цих систем пропонується за типовими прикладами взаємодії відповідних *d*-металів з літієм. Немає побудованих діаграм стану для подвійних систем Li-Sc, Li-Y, Li-La, Li-W, Li-Tc, Li-Re, Li-Ru та Li-Os.

1.1.1.1. Подвійні системи з незмішуванням компонентів

На сьогодні побудовано діаграми стану 10 подвійних систем літій – *d*-метал, в яких компоненти не змішуються між собою в твердому та рідкому станах: Li-Ti [1], Li-Zr [2], Li-Hf [3], Li-V [4], Li-Nb [4], Li-Cr [5], Li-Mo [6], Li-Mn [7], Li-Fe [8]. Слід зауважити, що ці *d*-метали належить до IV-VIII груп періодичної системи. На рис. 1.1. приведено діаграму стану системи Li-Zr, як типовий зразок такої взаємодії компонентів.

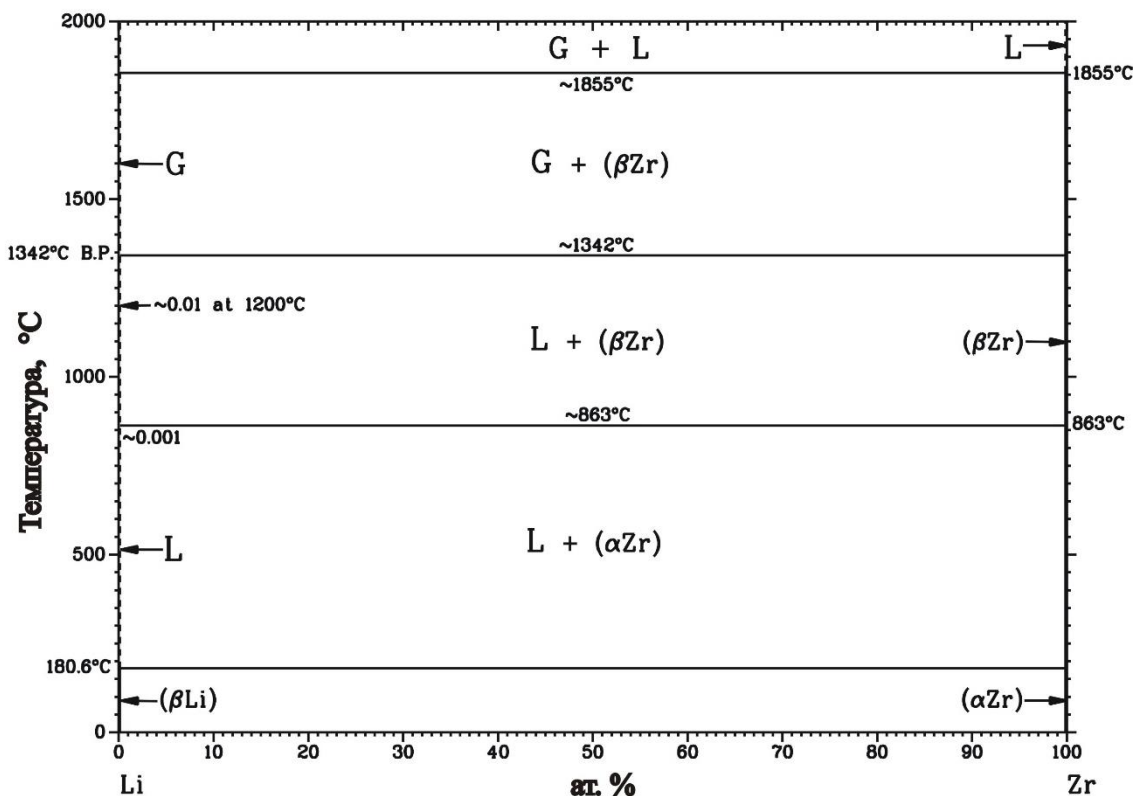


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Li-Zr

1.1.1.2. Подвійні системи літію з *d*-металами I і VIII груп з літієм

Для подвійних систем цих груп характерною особливістю є відсутність утворення сполук для *d*-металів 4-го ряду Li-Co [9], Li-Ni [10], Li-Cu [11], хоча за екстремально високого тиску 24,9 ГПа досяглось отримати дві сполуки в системі Li-Cu [12]. Для систем 5-го та 6-го ряду на діаграмах стану присутні сполуки, але самі діаграми стану вивчені не повністю: або часткова відсутність ліній, або більшість ліній нанесені курсивом. В системах Li-Rh [13] та Li-Ir [14] існує по дві сполуки, в системах Li-Pd [15] та Li-Pt [16] 8 та 6 сполук а в системах Li-Ag [17] та Li-Au [18] 4 та 8 сполук, відповідно.

Дуже неоднорідною є ситуація щодо розчинності компонентів один в одному. Для систем *d*-елементів 9 групи розчинність спостерігається на рівні десятих відсотка. Для систем *d*-елементів 10 групи спостерігається розчинність літію в усіх металах, причому, якщо в нікелі це відбувається за дуже високих температур, то в платині, а тим більше в паладії і при низьких температурах, зокрема, в паладії вона сягає до 6 ат.%. Для систем *d*-елементів 11 групи розчинність літію в усіх металах є найбільшою: 23 атомних % (ат.%) Li в міді, 40 ат. %Li в золоті та 60 ат. %в сріблі.

На рис. 1.2. приведено діаграму стану системи Li-Ag, як найповніше вивчену.

1.1.1.3. Подвійні системи літію з *d*-металами II групи

На відміну від усіх попередніх груп *d*-металів представник 4-го ряду, цинк, утворює з літієм аж 5 сполук, три з яких мають високо- та низькотемпературну модифікації, що робить систему Li-Zn [19] одною із найскладніших (рис. 1.3)

В системах Li-Cd [20] та Li-Hg [21] утворюється 4 та 6 сполук, відповідно. Розчинність компонентів один в одному є дуже різною в цій групі і окремо слід виділити систему Cd-Li в якій обидва компоненти розчиняються один в одному дуже добре: майже до 30 ат. %Li в кадмії та 21% Cd в літії.

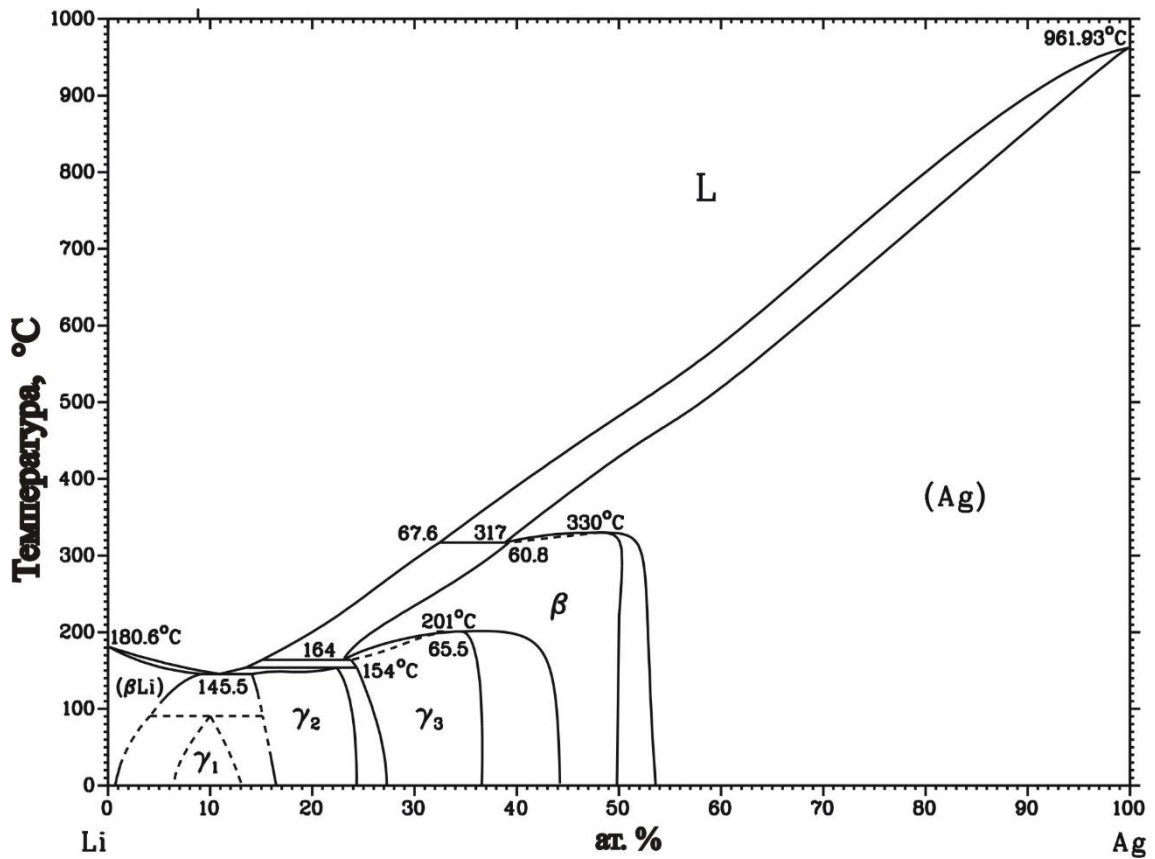


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Li-Ag

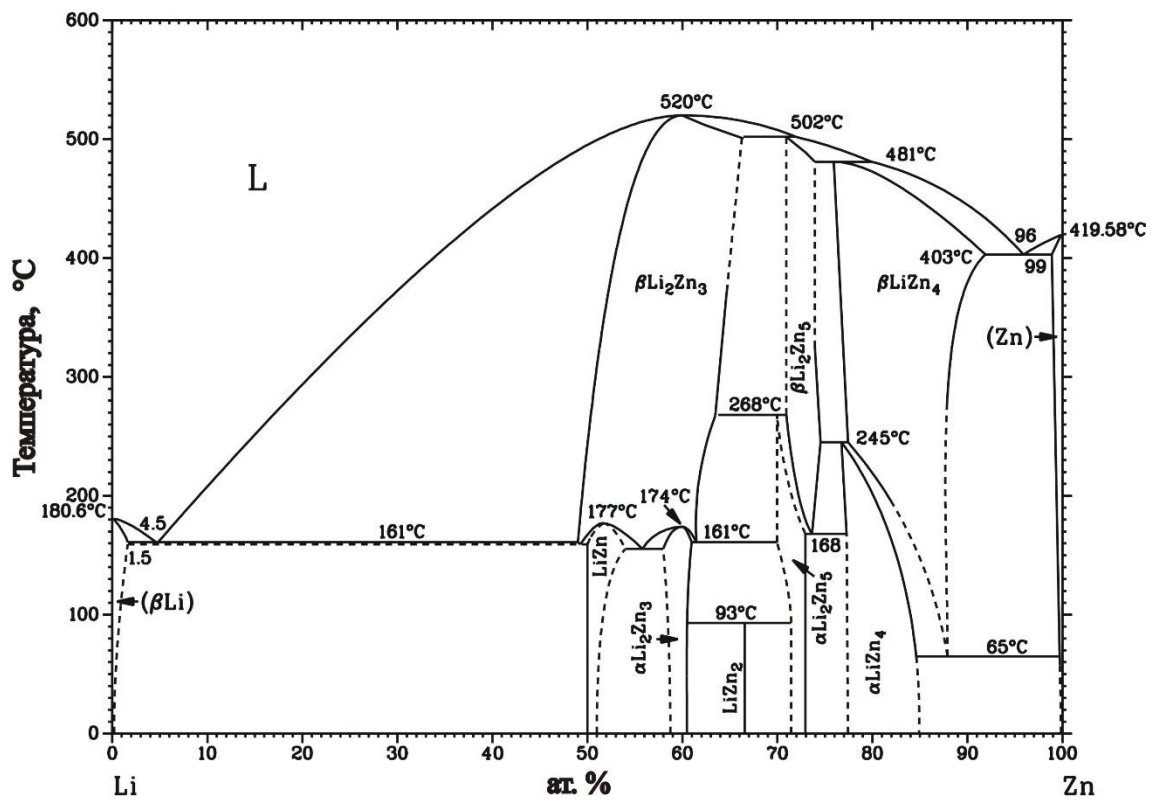


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Li-Zn

Кристаллографічні характеристики бінарних сполук літію з *d*-металами наведені в табл. 1.1.

Табл. 1.1. Кристаллографічні характеристики бінарних сполук літію з *d*-металами

Сполука	СТ	Символ Пірсона (СП)	Просторова група (ПГ)	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Літ.
LiRh	LiRh	<i>hP2</i>	<i>P-6m2</i>	2,649		4,359	22
LiRh ₃	LiIr ₃	<i>oI8</i>	<i>Imm2</i>	2,6586	8,6023	4,6570	23
LiIr	LiRh	<i>hP2</i>	<i>P-6m2</i>	2,6490	2,6490	4,3968	23,24
LiIr ₃	LiIr ₃	<i>oI8</i>	<i>Imm2</i>	2,6726	8,6946	4,6703	23
LiPd	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	2,977			25
LiPd	LiRh	<i>hP2</i>	<i>P-6m2</i>	2,7673		4,1306	25
Li ₂ Pd	Hg ₂ U	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	4,2267		2,7319	25
Li ₃ Pd	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,187			25
LiPd ₂		гекс.		2,7406		4,280	24
LiPd ₂	LiPd ₂	<i>mP4</i>	<i>P2/m</i>	4,686	2,279 $\beta = 109,6^\circ$	4,695	26
Li _{1,2} Pd _{0,8}	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	2,972			27
Li _{1,37} Pd _{2,63}	Li _{1,37} Pd _{2,63}	<i>mP4</i>	<i>P2/m</i>	5,371	2,725 $\beta = 91,09^\circ$	7,658	28
Li ₁₅ Pd ₄	Cu ₁₅ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	10,676			25
LiPd ₇	CuPt ₇	<i>cF32</i>	<i>Fm-3m</i>	7,660			25
LiPt	LiRh	<i>hP2</i>	<i>P-6m2</i>	2,728			29
Li ₂ Pt	Hg ₂ U	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	4,186		2,661	29
LiPt ₂	MgCu ₂	<i>cF24</i>	<i>Fd-3m</i>	7,6			30
LiPt ₇	CuPt ₇	<i>cF32</i>	<i>Fm-3m</i>	7,725			31
LiCu	LiCu	<i>hR39</i>	<i>R-3m</i>	4,9304		26,193	12
Li ₂ Cu	Hg ₂ U	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	4,0742		2,4635	12
LiAg	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,168			32
Li ₉ Ag ₄	Cu ₅ Zn ₈	<i>cI52</i>	<i>I-43m</i>	9,6018			33
LiAu	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,09			34
LiAu ₃	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	3,973			35
Li ₁₅ Au ₄	Cu ₁₅ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	10,833			35
Li ₂ Au		гекс.		7,23		2,77	35
Li ₃ Au	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,302			35

Li ₄ Au ₅		гекс.		8,1		7,0	35
LiZn	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,209			32
Li _{0,63} Zn _{0,87}	Li ₅ Sn ₂	<i>hR21</i>	<i>R-3m</i>	4,386		18,738	36
Li _{0,62} Zn _{0,87}	Li ₅ Ga ₄	<i>hP9</i>	<i>P-3m</i>	4,3528		8,003	36
Li ₂ Zn ₅	Li ₂ Zn ₅		<i>P-1</i>	8,0073 96,394°	11,5956 101,922°	15,2956 108,125°	37
LiZn _{4-x} (x= 0.825)	Cu ₃ Ti	<i>oS4</i>	<i>Cmcm</i>	2,7680	4,7942	4,3864	38
LiZn ₁₃	NaZn ₁₃	<i>cF112</i>	<i>Fm-3c</i>	12,3492			39
LiCd	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,687			32
LiHg	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,287			32

1.1.2. Подвійні системи літію з *p*-елементами

1.1.2.1. Подвійні системи літію з *p*-елементами III групи

Діаграма стану системи В-Li не побудована, але є відомості про існування низки бінарних сполук.

Щодо систем Li-Al [40], Li-Ga [41], Li-In [42] та Li-Tl [43], то їхні діаграми стану мають одну характерну особливість: широку область гомогенності бінарної фази Цинтля LiM, яка має найвищу точку плавлення. Область гомогенності LiM коливається від 10 ат. %Li для сполуки LiAl до 30 ат. %Li для сполуки LiIn, тоді як інші бінарні сполуки цих систем характеризуються вузькими областями гомогенності. За низьких температур виявлені тетрагональні модифікації для LiAl [44] та LiIn [45]. Помітна розчинність компонентів один в одному не є поширеною для цієї групи систем: в алюмінії розчиняється до 14 ат. %Li за температури 600°C, в талії приблизно 2 ат. %Li та в індії приблизно 1 ат. %Li. На сьогодні отримано нові сполуки, яких немає на діаграмах стану, вони наведені в табл. 1.2.

На рис. 1.4 приведено діаграму стану системи In-Li з найбільшою областю гомогенності фази Цинтля.

1.1.2.2. Подвійні системи літію з *p*-елементами IV групи

Для подвійної системи Li-C діаграма стану побудована лише частково [46] – в ній утворюється низка сполук в концентраційній області 0-50 ат. %Li. Для решти діаграм стану систем Li-Si [47], Li-Ge [48], Li-Sn [49] та Li-Pb [50] немає такої спільної особливості, як було описано в попередньому розділі. Із загальних тенденцій можна виділити те, що на відміну від системи Li-C усі сполуки утворюються в концентраційній області 50-100 ат. %Li, за винятком Li_2Sn_5 . Майже усі бінарні сполуки мають постійний склад і ця тенденція змінюється донизу групи: в системі Li-Sn з'являються незначні області гомогенності, а найширшу область гомогенності має сполука LiPb. Також це єдина сполука для якої зафіксовано фазовий перехід. Для усіх систем не є характерною розчинність компонентів один в іншому, за винятком системи Li-Pb, де спостерігається розчинність 3 ат. %Li.

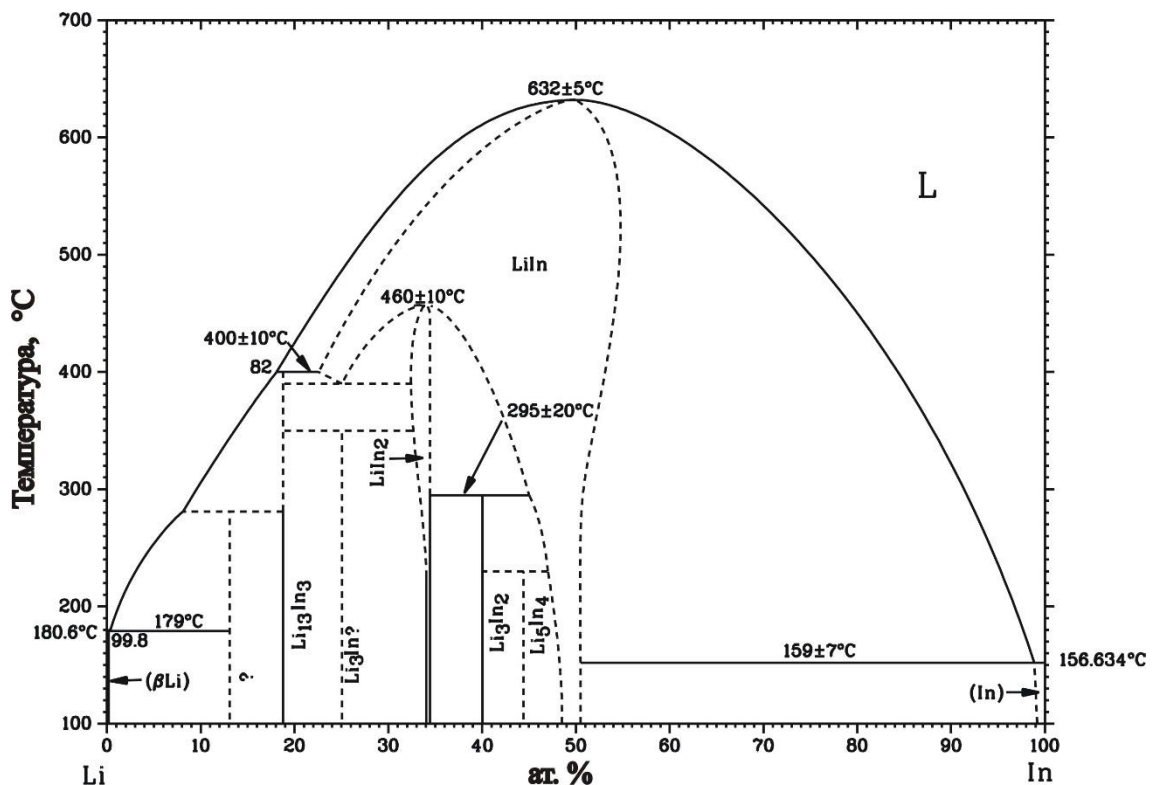


Рис. 1.4. Діаграма стану системи Li-In

На рис. 1.5 приведено діаграму стану системи Li-Si із змінами, запропонованими [51], яка, таким чином, є найкраще дослідженою.

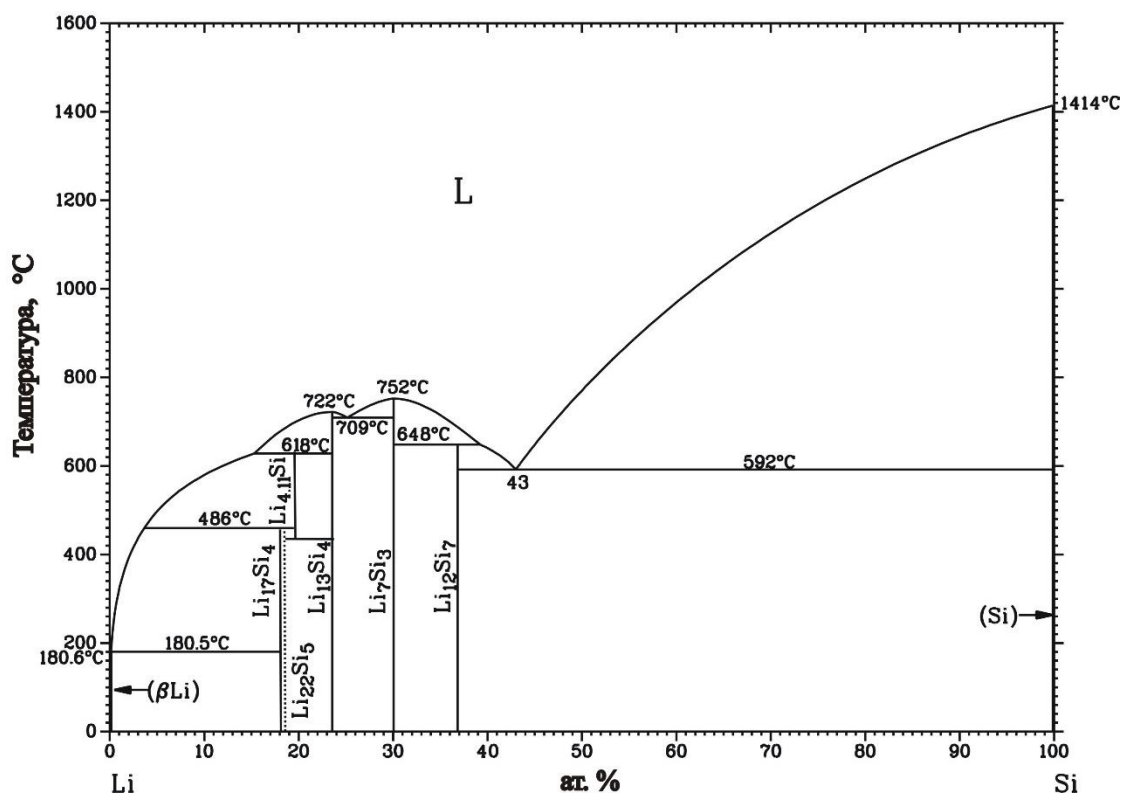


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Li-Si

1.1.2.3. Подвійні системи літію з *p*-елементами V групи

В цій групі діаграми стану побудовані лише для систем Li-Sb [52] та Li-Bi [53]. В обох системах утворюється по дві сполуки в областях багатих літієм, для обох систем не є характерним утворення твердих розчинів компонентів один в одному в обох системах є сполуки, які проявляють поліморфізм.

На рис. 1.6 приведено діаграму стану системи Li-Bi, яка є краще дослідженою.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук літію з *p*-елементами наведені в табл. 1.2.

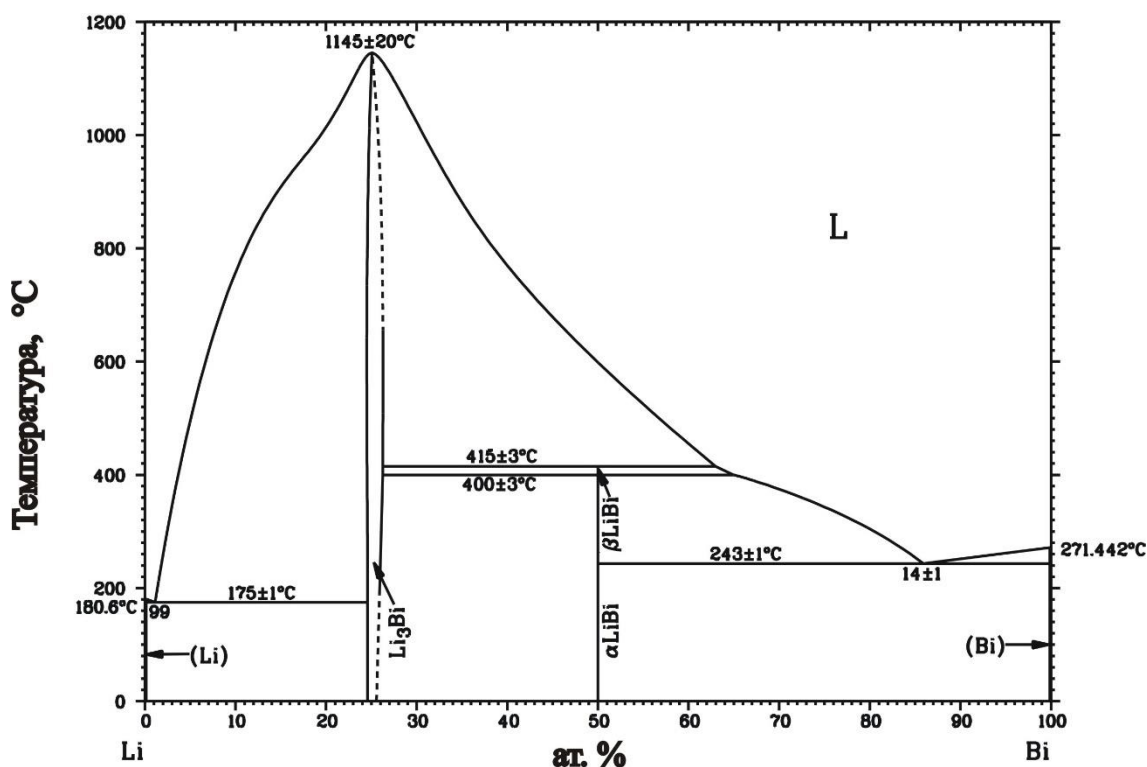


Рис. 1.6. Діаграма стану системи Li-Bi

Табл. 1.2. Кристалографічні характеристики бінарних сполук літію з *p*-елементами

Сполука	СТ	СП	ПГ	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Літ.
LiB	LiB	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,022		2,796	54
Li ₂ B ₆	Li ₂ B ₆	<i>tP20</i>	<i>P4/mbm</i>	5,975		4,189	55
Li ₃ B ₁₄	Li ₃ B ₁₄	<i>tI160</i>	<i>I-42d</i>	10,714		8,926	56
Li ₅ B ₄	Li ₅ B ₄	<i>cI16</i>	<i>I-43m</i>	4,93			57
LiB ₁₃	Zr ₂ B ₁₀₂	<i>hR357</i>	<i>R-3m</i>	10,9654		24,0495	58
Li ₃ B ₁₄	Li ₃ B ₁₄	<i>tI160</i>	<i>I-42d</i>	10,764		08,947	59
Li ₅ B ₄	Li ₅ B ₄	<i>hR27</i>	<i>R3m</i>	6,97		8,54	57
LiB	LiB	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	3,1440		7,6537	60
Li ₈ B ₇	Li ₈ B ₇	<i>hP15</i>	<i>P-6m2</i>	3,9482		10,8518	60
Li ₆ B ₅	Li ₆ B ₅	<i>hP11</i>	<i>P-6m2</i>	3,9097		8,0201	60
Li ₅ B ₄	Li ₅ B ₄	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mmc</i>	3,8390		12,6747	60
LiAl	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,37			61
LiAl ₃	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,010			62
Li ₃ Al ₂	Li ₃ Al ₂	<i>hR15</i>	<i>R-3m</i>	4,508		14,259	63
Li ₉ Al ₄	Li ₉ Al ₄	<i>mS26</i>	<i>C2/m</i>	19,1551	5,4288	4,4988	64
						$\gamma=107,671^\circ$	

Li ₂ Al	Li ₂ Ga	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,6579	9,767	4,4901	65
LiAl	LiIn	<i>tI8</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,47831		6,34435	44
LiGa	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,195			32
Li ₃ Ga ₁₄	Li ₃ Ga ₁₄	<i>hR60</i>	<i>R-3m</i>	8,441		16,793	66
Li ₂ Ga	Li ₂ Ga	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,562	9,542	4,364	67
Li ₂ Ga ₇	Li ₂ Ga ₇	<i>hR60</i>	<i>R-3m</i>	8,4626		16,8470	68
Li ₃ Ga ₂	Li ₃ Al ₂	<i>hR15</i>	<i>R-3m</i>	4,367		13,896	67
LiGa _{3,42}	LiGa _{3,42}	<i>oS304</i>	<i>Cmcm</i>	13,860	30,519	13,729	69
Li ₅ Ga ₄	Li ₅ Ga ₄	<i>hP9</i>	<i>P-3m1</i>	4,375		8,257	70
LiIn	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,7920			32
Li ₁₃ In ₃	Li ₁₃ In ₃	<i>cF128</i>	<i>Fd-3m</i>	13,556			71
Li ₂ In	Li ₂ Ga	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,767	10,017	4,735	71
Li ₃ In ₂	Li ₃ Al ₂	<i>hR15</i>	<i>R-3m</i>	4,748		14,740	72
Li ₅ In ₄	Li ₅ Ga ₄	<i>hP9</i>	<i>P-3m1</i>	4,78		8,88	73
LiIn	LiIn	<i>tI8</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,7683÷ 4,787		6,7785÷ 6,801	45
Li _{11-x} In _{4+x} , x= 1,05	Li ₁₁ In ₄	<i>hP15</i>	<i>P-3m1</i>	4,7480		14,283	74
Li _{10-x} In _{2+x} , x= 1,59	Li ₁₀ In ₂	<i>hP12</i>	<i>P6/mmm</i>	4,6975		11,526	74
Li _{22-x} In _{8+x} , x= 0,1	Li ₂₂ In ₈	<i>mS30</i>	<i>C2/m</i>	14,156	4,729	8,617	74
LiTl	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,424			32
Li ₂ Tl	Li ₂ Ga	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,741	10,023	4,786	73
Li ₃ Tl	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,671			72
Li ₅ Tl ₂	Li ₅ Sn ₂	<i>hR21</i>	<i>R-3m</i>	4,716		20,399	72
LiC ₁₈		гекс.		4,28		10,44	75
LiC ₁₈		гекс.		2,456		10,441	76
LiC ₆	LiC ₆	<i>hP7</i>	<i>P6/mmm</i>	4,31796÷ 4,31913 4,2799÷ 4,3126		3,68128÷ 3,68059 3,7127÷ 3,69370	77 78
LiC ₁₂	LiC ₁₂	<i>hP13</i>	<i>P6/mmm</i>	4,2912÷ 4,29225		70117÷ 7,0122	77

Li ₂ C ₂	–	–	<i>P2/m</i>	7,801	8,815 $\beta=76,8^\circ$	10,865	79
Li ₂ C ₂	CaF ₂	<i>cF12</i>	<i>Fm-3m</i>	5,965			80
Li ₂ C ₂	Rb ₂ [O ₂]	<i>oI8</i>	<i>Immm</i>	3,6520	4,8312	5,4344	80
Li ₂ C ₂	Li ₂ C ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	5,075÷ 5,110	4,490÷ 4,503	5890÷ 5,904	81
LiC ₃	LiC ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,30		7,40	82
Li ₄ C ₆₀	Li ₄ [C ₆₀]	<i>mS128</i>	<i>C2/m</i>	9,331	9,054 $\beta=90,95^\circ$	14,988	83,84
Li ₁₂ C ₆₀	Li ₁₂ [C ₆₀],	<i>cF64</i>	<i>Fm-3m</i>	14,088			85
Li ₁₂ C ₆₀	Li ₁₂ [C ₆₀],	<i>mP140</i>	<i>P2₁/c</i>	9,888	9,901 $\beta=89.51^\circ$	14,290	86
Li ₁₂ C ₆₀		помб.		9,35	10,01	14,43	83
LiSi	MgGa	<i>tI32</i>	<i>I4₁/a</i>	9,353		5,743	87
LiSi	LiGe	<i>tI32</i>	<i>I4₁/a</i>	9,3545		5,7374	88,89
Li ₂ Si	Li ₂ Si	<i>mS12</i>	<i>C2/m</i>	7,70	4,41 $\beta=113,4^\circ$	6,56	90
Li ₁₄ Si ₆	Li ₁₄ Si ₆	<i>hR96</i>	<i>R-3m</i>	4,435		18,134	91
Li ₄ Si		помб.		34,4	25,0	4,49	92
Li ₇ Si ₂	Li ₇ Si ₂	<i>oP36</i>	<i>Pbam</i>	7,99	15,21	4,43	93
Li ₁₃ Si ₄	Li ₁₃ Si ₄	<i>oP34</i>	<i>Pbam</i>	7,99	15,21	4,43	94
Li ₂₁ Si ₅	Li ₂₁ Si ₅	<i>cF416</i>	<i>F-43m</i>	18,710			95
Li ₂₂ Si ₅	Li ₂₂ Si ₅	<i>cF432</i>	<i>F23</i>	18,75			96
Li ₂₂ Si ₅	Li ₂₂ Pb ₅	<i>cF432</i>	<i>F-43m</i>	20,08			97
Li ₁₂ Si ₇	Li ₁₂ Si ₇	<i>oP152</i>	<i>Pnma</i>	8,5660	19,706	14,299	98
Li ₁₅ Si ₄	Cu ₁₅ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	10,687			99
Li ₁₅ Si ₄	Li ₁₅ Si ₄	<i>oF152</i>	<i>Fdd2</i>	14,7123	15,9075	8,4981	100
Li _{4,11} Si	Li _{4,11} Si	<i>oS96</i>	<i>Cmcm</i>	4,5246	21,944	13,2001	51
Li ₁₇ Si ₄	Li ₁₇ Pb ₄	<i>cF420</i>	<i>F-43m</i>	18,7259			101
LiGe	LiGe	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,0529		23,282	102
LiGe	LiGe	<i>tI32</i>	<i>I4₁/a</i>	9,75		5,78	103
Li ₁₁ Ge ₆	Li ₁₁ Ge ₆	<i>oS68</i>	<i>Cmcm</i>	4,38	24,55	10,64	104
Li ₁₅ Ge ₄	Cu ₁₅ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	10,783			105
Li ₁₇ Ge ₄	Li ₁₇ Ge ₄	<i>cF436</i>	<i>F-43m</i>	18,756			106

Li ₂₂ Ge ₅	Li ₂₂ Pb ₅	<i>cF432</i>	<i>F-43m</i>	18,86			97
Li ₇ Ge ₂	Li ₇ Ge ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	9,24	13,21	4,63	107
Li ₇ Ge ₁₂		ромб.		15,418	11,583	8,055	108
Li ₇ Ge ₁₂	Na ₇ Sn ₁₂	<i>mP78</i>	<i>P2/c</i>	11,527	8,031	15,354	109
					$\beta=90,00^\circ$		
Li ₉ Ge ₄	Li ₉ Ge ₄	<i>oS52</i>	<i>Cmcm</i>	4,49	7,87	24,44	110
Li ₁₂ Ge ₇	Li ₁₂ Si ₇	<i>oP152</i>	<i>Pnma</i>	8,6667	19,9310	14,5161	111
Li _{4,10} Ge	Li _{4,11} Si	<i>oS96</i>	<i>Cmcm</i>	4,5511	22,0862	13,2751	112
LiSn	LiSn	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,387		25,511	113
LiSn	LiSn	<i>mP6</i>	<i>P2/m</i>	5,17	7,74	3,18	114
						$\gamma=104,5^\circ$	
Li ₅ Sn ₂	Li ₅ Sn ₂	<i>hR21</i>	<i>R-3m</i>	4,74		19,83	115
Li ₇ Sn ₂	Li ₇ Ge ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	9,80	13,80	4,75	116
Li ₇ Sn ₃	Li ₇ Sn ₃	<i>mP20</i>	<i>P2₁/m</i>	9,45	8,56	4,72	117
						$\gamma=105,95^\circ$	
Li ₁₇ Sn ₄	Li ₁₇ Pb ₄	<i>cF420</i>	<i>F-43m</i>	19,6907			118
Li ₁₇ Sn ₄	Li ₁₇ Sn ₄	<i>cF440</i>	<i>F-43m</i>	19,690			119
Li ₂ Sn ₅	Hg ₅ Mn ₂	<i>tP14</i>	<i>P4/mbm</i>	10,274		3,125	120
Li ₁₃ Sn ₅	Li ₁₃ Sn ₅	<i>hP18</i>	<i>P-3m1</i>	4,70		17,12	121
Li ₂₂ Sn ₅	Li ₂₂ Pb ₅	<i>cF432</i>	<i>F-43m</i>	19,78			97
Li _{4,4} Sn	Li ₂₂ Si ₅	<i>cF432</i>	<i>F23</i>	19,8			122
LiPb	LiPb	<i>hR6</i>	<i>R-3m</i>	4,9872		6,1882	123
LiPb	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,542			123
Li ₃ Pb	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,687			124
Li ₇ Pb ₂	Li ₇ Pb ₂	<i>hP9</i>	<i>P-3m1</i>	4,751		8,589	124
Li ₈ Pb ₃	Li ₈ Pb ₃	<i>hR33</i>	<i>R-3m</i>	8,24		11,03	125
Li ₁₀ Pb ₃	Cu ₉ Al ₄	<i>cP52</i>	<i>P-43m</i>	10,082			126
Li ₁₇ Pb ₄	Li ₁₇ Pb ₄	<i>cF420</i>	<i>F-43m</i>	19,842			81
Li ₂₂ Pb ₅	Li ₂₂ Pb ₅	<i>cF432</i>	<i>F-43m</i>	20,08			127
Li ₂ Sb	Mg ₂ Ga	<i>hP18</i>	<i>P-62c</i>	7,946		6,527	128
Li ₂ Sb	Mg ₂ In	<i>hP9</i>	<i>P-62m</i>	7,947		3,260	129
Li ₃ Sb	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,559			130
Li ₃ Sb	Na ₃ As	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,701		8,309	130
LiBi	CuAu	<i>tP2</i>	<i>P4/mmm</i>	3,361		4,247	131
Li ₃ Bi	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,708			130

1.2. Потрійні системи

На сьогоднішній день існує дуже незначна кількість потрійних систем, для яких побудовано ізотермічні перетини діаграм стану в повному, чи хоча б в частковому концентраційному інтервалі, однак є досить багато інформації щодо існування тернарних сполук. Нижче приведено згруповану інформацію за потрійними системами літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп, залежно від *p*-елементу та окремо для потрійних літію з двома *p*-елементами.

1.2.1. Потрійні системи Li-*T*-*M* (*T* – *d*-метал, *M* – *p*-елемент)

В подальших розділах за умови відсутності даних про ізотермічні перетини діаграм стану систем дані про кристалічну структуру існуючих сполук будуть наведені у таблицях.

1.2.1.1. Потрійні системи Li-*T*-*B*

Кристаліграфічні характеристики тернарних сполук систем Li-*T*-*B* наведені в табл. 1.3.

Табл. 1.3. Кристаліграфічні характеристики тернарних сполук систем Li-*T*-*B*

Сполука	СТ	СП	ПГ	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Літ.
Li ₃ Ni ₁₆ B ₈	Li ₃ Ni ₁₆ B ₈	<i>tP</i> 54	<i>P</i> 4/ <i>mbm</i>	8,216		7,414	132
Li ₃ Ni ₂₀ B ₆	Cr ₂₃ C ₆	<i>cF</i> 116	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	10,478			132
Li _{1,2} Ni _{2,5} B ₂	MgNi ₃ B ₂	<i>hP</i> 18	<i>P</i> 6 ₂ 22	4,842		8,664	133
Li ₂ Rh ₃ B ₂	Li ₂ Rh ₃ B ₂	<i>oP</i> 14	<i>Pbam</i>	5,7712	9,4377	2,8301	134
Li ₂ Pd ₃ B	Mo ₃ Al ₂ C	<i>cP</i> 24	<i>P</i> 4 ₁ 32	6,7535 6,7534 6,7485			135, 136, 137
LiIrB	LiIrB	<i>oF</i> 48	<i>Fddd</i>	10,427÷ 10,466	9,120÷ 9,154	6097÷ 6,116	138
LiPt ₃ B	LiPt ₃ B	<i>hP</i> 15	<i>P</i> -62 <i>m</i>	9,236		2,768	139
Li ₂ Pt ₃ B	Mo ₃ Al ₂ C	<i>cP</i> 24	<i>P</i> 4 ₁ 32	6,7552 6,7345			136, 137

1.2.1.2. Потрійні системи Li-T-Al

Для систем літію з *d*-металами та алюмінієм існує інформація про кілька побудованих ізотермічних перетинів діаграм стану у частковому концентраційному інтервалі.

Для системи Li-Sc-Al побудовано ізотермічний перетин діаграми стану за температури 450°C в області 50-100 ат. %Al (рис. 1.7). В ній не утворюються ані тернарні сполуки, ані тверді розчини на основі бінарних сполук [140].

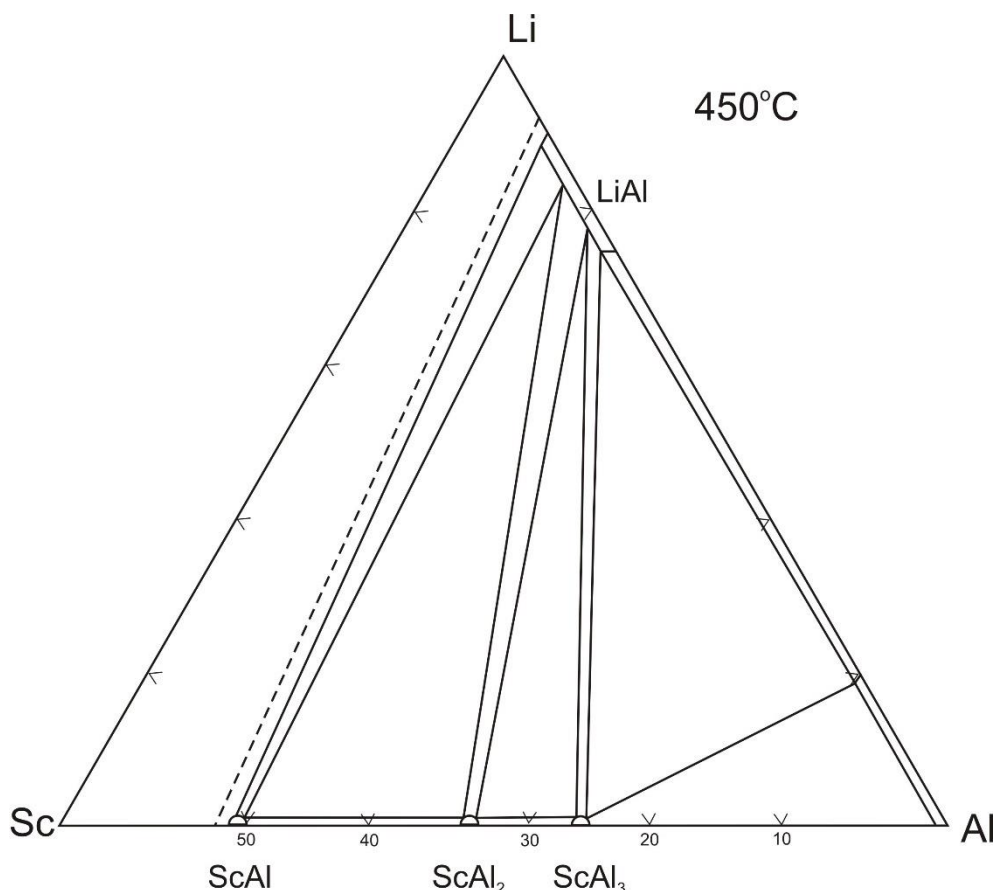


Рис. 1.7. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Sc-Al

Перше дослідження системи Li-Mn-Al в області, багатій алюмінієм було здійснене авторами [141]. Кілька фрагментів ізотермічних перетинів діаграм стану побудовано для системи Li-Mn-Al в області, багатій алюмінієм за температур 550°C, 598°C, 645°C та 655°C [142]. Зі зростанням температури ізотермічного перетину діаграми стану системи зростала розчинність літію в бінарних фазах $MnAl_6$ та $Mn_{55}Al_{226,6}$. Фрагмент ізотермічного перетину діаграми стану системи Li-Mn-Al за температури 655°C представлено на рис.

1.8. Аналогічну тенденцію зміни розчинності літію в бінарних сполуках $MnAl_6$ та $Mn_{55}Al_{226,6}$ в серії ізотермічних перетинів діаграми стану системи за температур 550°C, 598°C, 610°C, 645°C та 655°C подають автори [143].

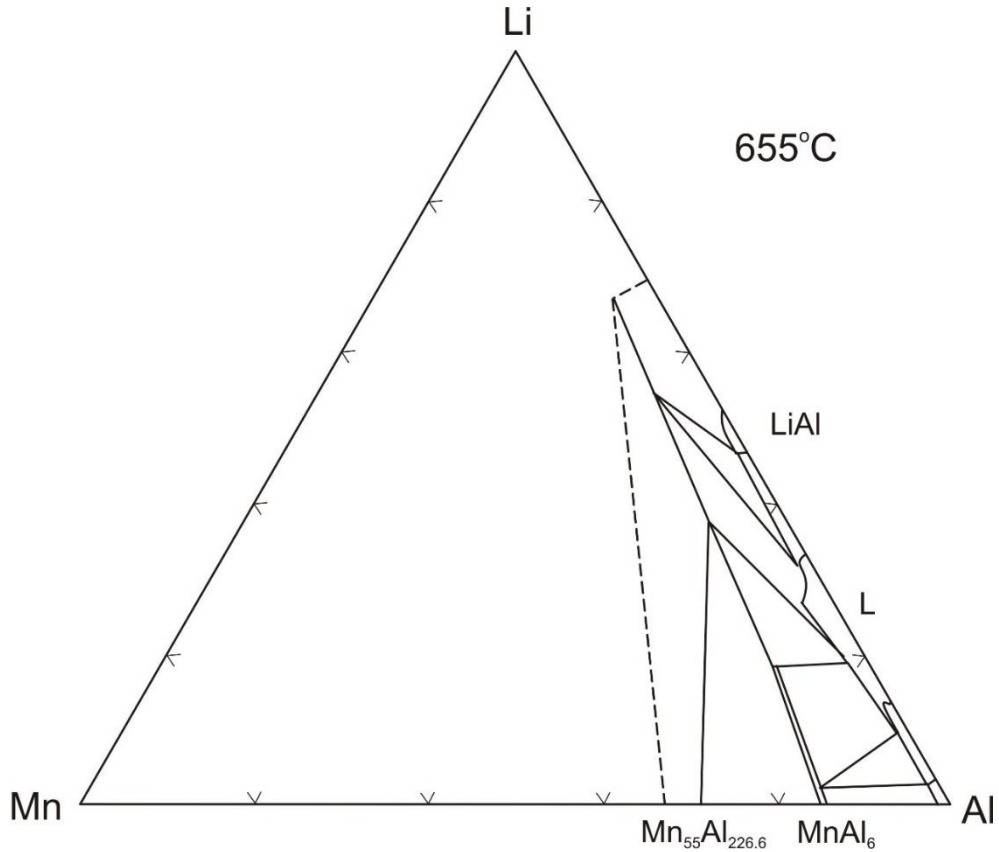


Рис. 1.8. Фрагмент ізотермічного перетину діаграми стану системи Li-Mn-Al в області, багатій алюмінієм за температури 655°C

Для системи Li-Cu-Al також наявні літературні дані про ізотермічні перетини діаграми стану для області 50-100 ат. %Al за різних температур. В цій системі утворюється низка тернарних сполук. Зокрема, [144] повідомляє про існування сполук $Li_{1,67}Cu_{1,67}Al_{3,33}$, $Li_{12,21}Cu_{4,21}Al_{23,58}$, $Li_{0,32}Cu_{0,12}Al_{0,56}$ та існування широкої області рідини за температури 615°C. Автори [145] наводять ізотермічні перетини діаграми стану системи Li-Cu-Al за температур 400°C, 500°C та 600°C і за найвищої температури також присутня значна область рідини і відсутня сполука $Li_{12,21}Cu_{4,21}Al_{23,58}$, натомість за температур 400°C та 500°C існує сполука $Li_{0,2}Cu_{0,8}Al_{1,5}$. Автори [146] в значній мірі повторюють дані авторів [145] з тою різницею, що для сполуки $Li_{0,32}Cu_{0,12}Al_{0,56}$

за температури 500°C вказується незначна область гомогенності, тоді як за температури 350°C усі три сполуки $\text{Li}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Al}_{1,5}$, $\text{Li}_{1,67}\text{Cu}_{1,67}\text{Al}_{3,33}$ та $\text{Li}_{0,32}\text{Cu}_{0,12}\text{Al}_{0,56}$ мають точкові склади. Автори [147] за температури 350°C приписують незначні області гомогенності усім трьом сполукам $\text{Li}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Al}_{1,5}$, $\text{Li}_{1,67}\text{Cu}_{1,67}\text{Al}_{3,33}$ та $\text{Li}_{0,32}\text{Cu}_{0,12}\text{Al}_{0,56}$, тоді як за температури 500°C лише сполука $\text{Li}_{0,32}\text{Cu}_{0,12}\text{Al}_{0,56}$ має незначну область гомогенності, але іншої форми, ніж в авторів [146], а також вказують про існування сполуки $\text{Li}_{12,24}\text{Cu}_{4,21}\text{Al}_{23,58}$. На рис. 1.9 приведено ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Cu-Al за температури 400°C від авторів [145]. Також побудовано ізотермічний перетини діаграми стану системи Li-Cu-Al за температури 200°C [148], який згодом був уточнений.

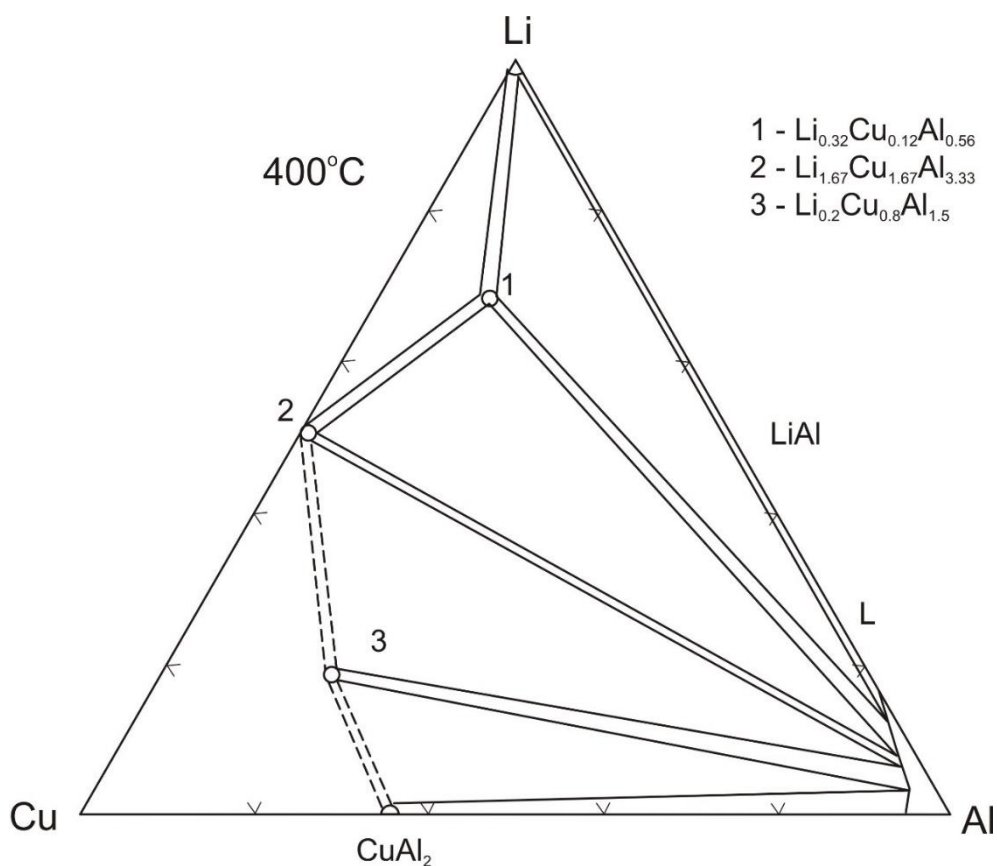


Рис. 1.9. Фрагмент ізотермічного перетину діаграми стану системи Li-Cu-Al в області, багатій алюмінієм за температури 400°C

Для системи Li-Zn-Al ізотермічний перетин побудований для області 50-100 ат. %Al та 0-100 ат. %Zn за температури 350°C авторами [149]. Вони

вказують на існування двох сполук з широкими областями гомогенності $\text{Li}_{27}\text{Zn}_{35,1}\text{Al}_{18,9}$ та LiZn_3Al (рис. Рис. 1.10). Аналогічну інформацію подавали і автори [150] та [151].

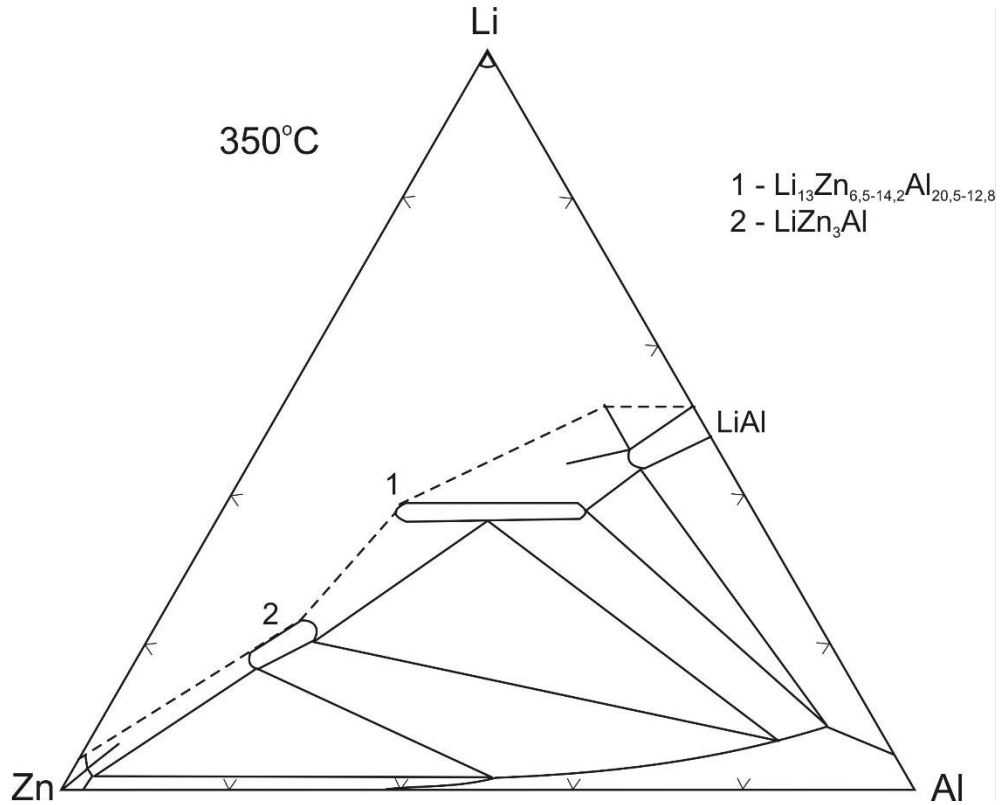


Рис. 1.10. Фрагмент ізотермічного перетину діаграми стану системи Li-Zn-Al в області, багатій алюмінієм за температури 350°C

Для системи Li-Zr-Al побудовано ізотермічний перетин діаграми стану за температури 200°C [152] (рис. 1.11). За цієї температури в системі утворюється одна тернарна сполука складу Li_2ZrAl та тверді розчини заміщення літію на алюміній в бінарних сполуках ZrAl_3 (7 ат.%), ZrAl_2 (10 ат.%), Zr_2Al_3 (17 ат.%), ZrAl (4 ат.%), Zr_4Al_3 (3 ат.%), Zr_3Al_2 (2 ат.%). Особливістю цього ізотермічного перетину є стабілізація атомами літію бінарної сполуки Zr_2Al_3 , яка відсутня на діаграмі стану подвійної системи за цієї температури і в якій, на відміну від попередніх бінарних сполук атоми літію заміщують атоми цирконію (10 ат.%), а не атоми алюмінію.

Для системи Li-La-Al побудовано комбінований ізотермічний перетин діаграми стану за температур 150/550°C [153]. В системі не утворюються тернарні сполуки, а розчинність третього компоненту в бінарних сполуках коливається в інтервалі 1-2 ат. %(рис. 1.12).

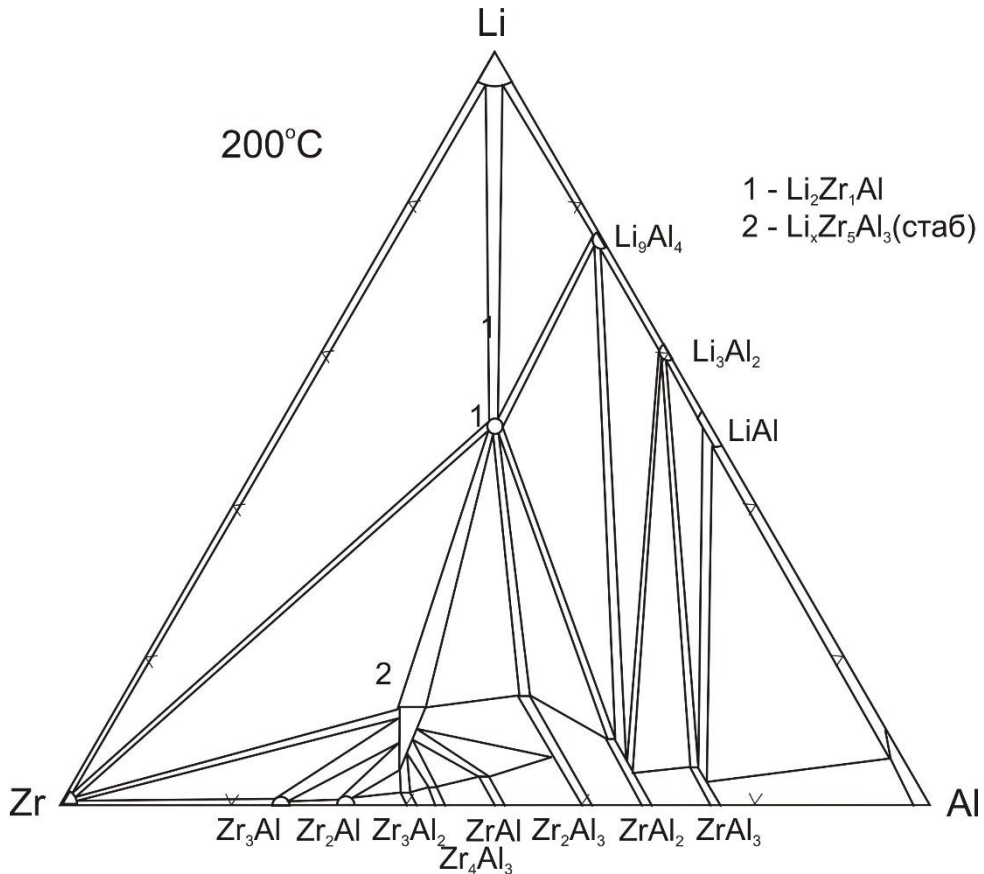


Рис. 1.11. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Zr-Al за температури 200°C

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Al наведені в табл. 1.4.

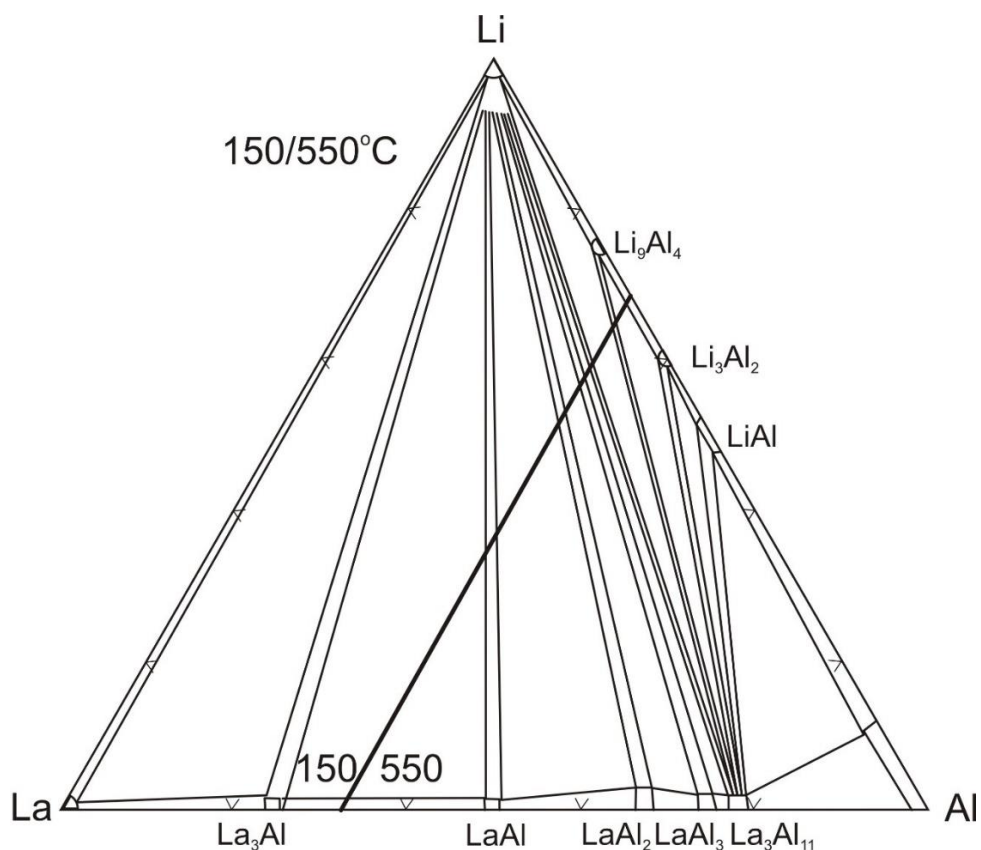


Рис. 1.12. Комбінований ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-La-Al за температур 150/550°C

Табл. 1.4. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Al

Сполука	СТ	СП	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
$\text{Li}_{2,9}\text{CuAl}_{5,6}$	LiCuSi	$cI160$	$Im-3$	13,89			154
Li_3CuAl_5	$\text{Mg}_{32}(\text{Zn}_{0,65}\text{Al}_{0,35})_{49}$	$cI162$	$Im-3$	13,914			155
Li_3CuAl_5	LiCuSi	$cI160$	$Im-3$	13,9056			156
$\text{LiCu}_4\text{Al}_{7,5}$	CaF_2	$cF12$	$Fm-3m$	5,8325			157
LiCuAl_2	Al_2CuLi	$hP14$	$P6/mmm$	4,954		9,327	158
$\text{Li}_{408}\text{Cu}_{144}\text{Al}_{783}$	$\text{Li}_{408}\text{Cu}_{144}\text{Al}_{783}$		$R-3m$	22,435		50,901	148
$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13,42}\text{Al}_{13,68}$	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$		$R-3m$	4,9301		27,561	148
$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x=3,2$)	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$		$P4/mbm$	12,696		4,982	148
$\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x=1,16$)	$\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$		$P6_3/mmc$	4,935		18,380	148
$\text{Li}_{0,5+x}\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0,5}$ ($x=0\div 0,1$)	CsCl	$cP2$	$Pm-3m$	2,9237- 2,9457			148

$\text{Li}_{18,28}\text{Cu}_{15,64}\text{Al}_{6,8}$	$\text{Li}_{18}\text{Cu}_{16}\text{Al}_7$		<i>Fmmm</i>	4,9484	8,4367	29,171	148
$\text{Li}_{11,44}\text{Cu}_{14,24}\text{Al}_{12,3}$	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{14}\text{Al}_{12}$		<i>Cmmm</i>	5,079	8,6201	12,933	148
$\text{Li}_{0,36}\text{Cu}_{5,53}\text{Al}_{7,11}$	Cu_5Zn_8	<i>cI52</i>	<i>I-43m</i>	8,6127			148
$\text{Li}_{13}\text{Zn}_{6,5-14,2}\times$ $\text{Al}_{20,5-12,8}$	$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$	<i>cI160</i>	<i>Im-3</i>	13,933÷ 14,135			159
$\text{LiZn}_{1,3}\text{Al}_{0,7}$	$\text{Mg}_{32}(\text{Zn}_{0,65}\text{Al}_{0,35})_{49}$	<i>cI162</i>	<i>Im-3</i>	13,930			155
Li_2ZrAl	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,633			152
$\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{4,8}\text{Al}_3$	Ti_5Ga_4	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,1757		5,6909	160
LiRhAl_2	Cu_2MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,977			161
LiRhAl_2	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	5,977			162
Li_2RhAl	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,011			161
LiPdAl_2	Cu_2MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,046			161
LiPdAl_2	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,064			162
Li_2PdAl	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,033			161
LiPdAl	LiBaSi	<i>hP3</i>	<i>P-6m2</i>	4,279		5,574	161
LiAg_2Al	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,3124			163
Li_2AgAl	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,350			164
$\text{Li}_{6,98}\text{Ag}_{0,87}\text{Al}_{4,15}$	MgAgAs	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	6,344			163
LiIrAl_2	Cu_2MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,006			161
LiIrAl_2	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,006			162
LiPtAl_2	Cu_2MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,991			161
Li_2PtAl	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	5,996			161
LiPtAl	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6_3/mmc</i>	4,988		12,139	161
LiAuAl	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6_3/mmc</i>	4,598		12,764	161

1.2.1.3. Потрійні системи Li-T-Ga

Для системи Li-Y-Ga побудований ізотермічний перетин діаграми стану за температури 200°C в повному концентраційному інтервалі [165]. Особливістю цієї системи є незначні області гомогенності усіх шести тернарних сполук а також утворення твердих розчинів літію в бінарних галідах YGa_6 (9 ат.%), YGa_2 (8 ат.%), YGa (8 ат.%), Y_5Ga_3 (10 ат.%) (рис. 1.13).

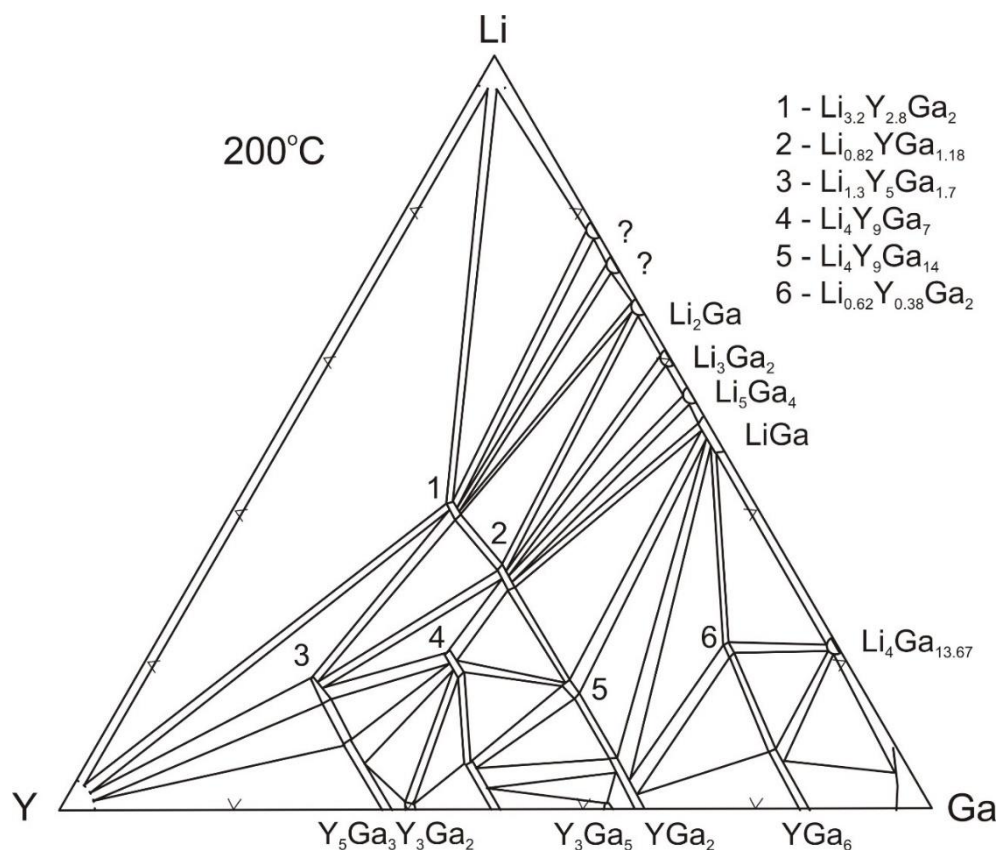


Рис. 1.13. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Y-Ga за температури 200°C

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Ga наведені в табл. 1.5.

Табл. 1.5. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Ga

Сполука	СТ	СП	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
$\text{LiCu}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}$	MgCu_2	$cF24$	$Fd-3m$	7,09			166
$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$	$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$	$cI160$	$Im-3$	13,568			167
$\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x)_{101}$ $x \approx 0,663$	$\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0,34}\text{Ga}_{0,66})_{101}$	$hP184$	$P6/mmm$	14,174		13,535	168
$\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$	$\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$	$hP220$	$P-31c$	13,657		23,435	169
LiYGa_4	$\text{Mg}_{0,94}\text{Yb}_{1,06}\text{Ga}_4$	$hP6$	$P-6m2$	4,3168		6,8716	170
$\text{Li}_{0,62}\text{Y}_{0,38}\text{Ga}_2$	CaIn_2	$hP6$	$P6_3/mmc$	4,321		6,841	165
$\text{Li}_{0,82}\text{YGa}_{1,18}$	AlB_2	$hP3$	$P6/mmm$	4,197		4,094	165
$\text{Li}_{1,3}\text{Y}_5\text{Ga}_{1,7}$	Cr_5B_3	$tI32$	$I4/mcm$	7,665÷ 7,678		14,108÷ 13,756	165

LiRuGa ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,077			161
LiRhGa ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,007			161
Li ₂ RhGa	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,032			161
LiPdGa ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,055			161
LiPdGa	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	5,010		12,811	161
Li ₂ PdGa	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,094			161
Li ₂ AgGa	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,289			164
Li ₅₈ Cd ₁₆ Ga ₁₂₈	Li ₅₈ Cd ₁₆ Ga ₁₂₈	<i>hP258</i>	<i>P-31c</i>	13,875		23,090	1171
Li _{0,74} La _{0,26} Ga ₂	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	4,197		4,094	1172
LiIrGa ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,004			161
Li ₂ IrGa	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,039			161
LiIrGa	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,908		11,992	161
LiPtGa ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,025			161
LiPtGa	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	5,013		12,798	161
Li ₂ PtGa	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,069			161
Li ₂ AuGa	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,188			164

1.2.1.4. Потрійні системи Li-T-In

Для системи Li-Zr-In побудовано ізотермічний перетин діаграми стану за температури 200°C в області 30-100 ат. % Li [173]. В дослідженій області системи утворюються сполуки Li₂ZrIn та Li_{0,40}Zr_{0,35}In_{0,25}.

Для системи Li-Ag-In було побудовано ізотермічний перетин діаграми стану за температури 20°C в повному концентраційному інтервалі і який було згодом уточнено [148].

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-In наведені в табл. 1.6.

Табл. 1.6. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-In

Сполука	СТ	СП	ПГ	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Літ.
Li ₂ Y ₅ In ₉	Li ₂ Y ₅ In ₉	<i>tP64</i>	<i>P4/nmm</i>	10,1242		15,109	174
Li ₂ ZrIn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,185			173

Li _{0,40} Zr _{0,35} In _{0,25}	AuCu ₃	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,774			173
LiRuIn ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,439			161
LiRhIn ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,440			161
LiRhIn	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,993		12,956	161
Li _{1,86} RhIn _{1,14}	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,318			175
Li ₂ RhIn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,360			161
LiPdIn ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,490			161, 175
LiPdIn	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	5,016		12,758	161
Li ₂ PdIn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,360			161, 162
Li ₂ AgIn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,572			164
Li ₂₇₈ Ag ₄₀ In ₁₁₄	Li ₂₇₈ (Ag,In) ₁₅₄		<i>F-43m</i>	20,048			148
LiIrIn ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,464			161
LiIrIn	LiBaSi	<i>hP3</i>	<i>P-6m2</i>	4,258		5,533	161
Li ₂ IrIn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,481			161
LiPtIn ₂	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,459			160, 161
LiPtIn ₂	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,4610			162
LiPtIn	LiBaSi	<i>hP3</i>	<i>P-6m2</i>	4,260		5,330	161, 162
Li ₂ PtIn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,400			161
Li ₂ AuIn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,466			164

1.2.1.5. Потрійні системи Li-T-Tl

Для систем Li-T-Tl не побудовано жодного ізотермічного перетину діаграм стану.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Tl наведені в табл. 1.7.

Табл. 1.7. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Tl

Сполука	СТ	СП	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
LiPd ₂ Tl	VRh ₂ Sn	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	4,137		7,318	176
Li ₂ AgTl	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,671			164
LiCd _{0,75} Tl _{0,25}	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,746			177
LiCd _{0,25} Tl _{0,75}	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,437			178
Li ₂ AuTl	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,549			164
LiHg _{0,5} Tl _{0,5}	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,352			177

1.2.1.6. Потрійні системи Li-T-C

Для потрійних систем Li-T-C ізотермічних перетинів діаграм стану не побудовано. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-C наведені в табл. 1.8.

Табл. 1.8. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-C

Сполука	СТ	СП	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
LiAgC ₂	LiAgC ₂	<i>hP4</i>	<i>P-6m2</i>	3,7882		5,328	179
LiAuC ₂	LiAgC ₂	<i>hP4</i>	<i>P-6m2</i>	3,787		5,194	180

1.2.1.7. Потрійні системи Li-T-Si

Для системи Li-V-Si побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 300°C [181]. За цієї температури в системі не утворюються тернарні сполуки, але утворюються тверді розчини заміщення для всіх бінарних сполук, а для силіциду V₅Si₃ утворення розчину має складний механізм (Рис. 1.14)

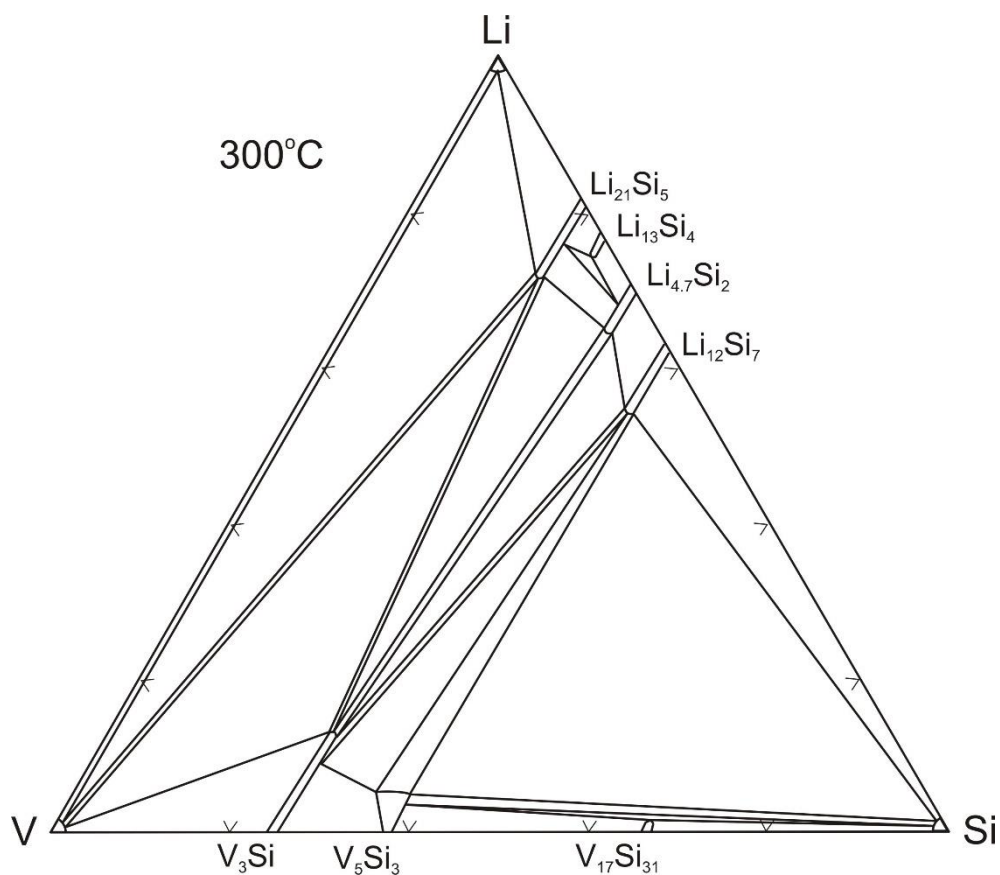


Рис. 1.14. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-V-Si за температури 300°C

Для системи Li-Ni-Si побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [182]. За цієї температури в системі утворюються шість тернарних сполук постійного складу. Утворення твердих розчинів третього компоненту в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи (Рис. 1.15).

Для системи Li-Zn-Si побудовано частковий ізотермічний перетин за температури 750°C, який обмежується трапецією з вершинами на єдиній тернарній сполуці Li_2ZnSi , бінарній сполуці ZnLi та цинку і силіцію [183]. Утворення твердих розчинів третього компоненту в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи. (Рис. 1.16)

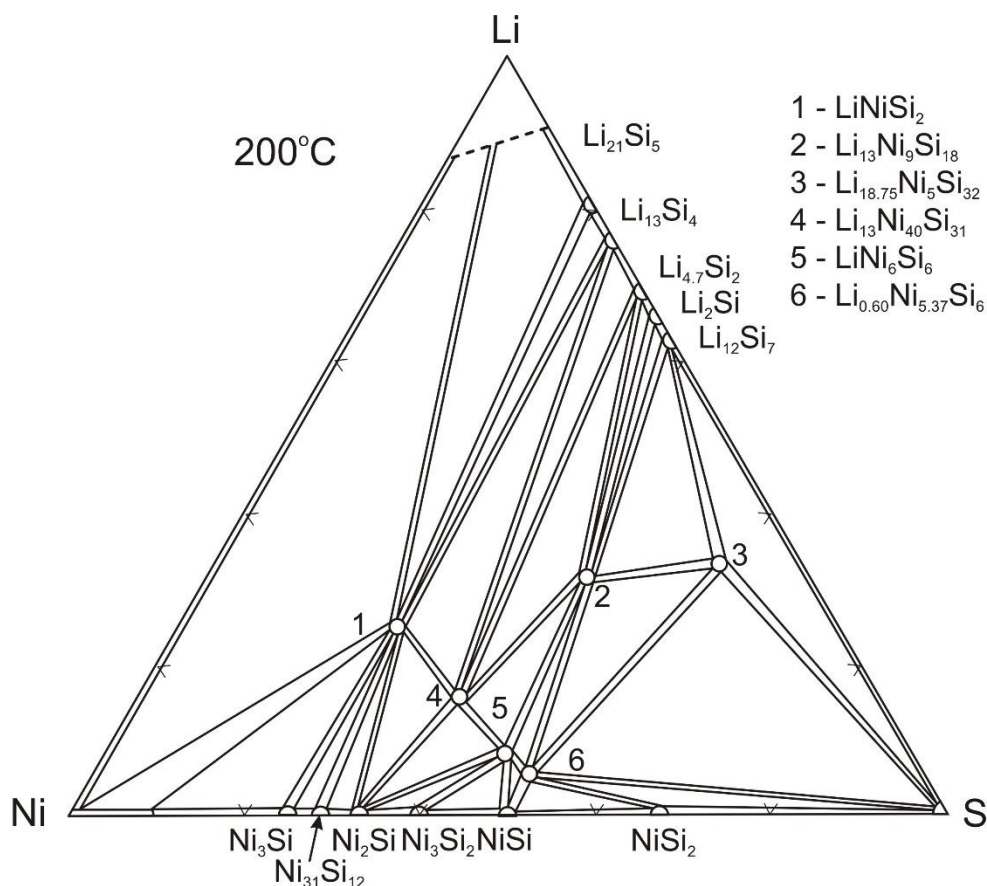


Рис. 1.15. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ni-Si за температури 200°C

Для системи Li-Zr-Si побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [173], який згодом було уточнено. За цієї температури в системі утворюються чотири тернарних сполуки постійного складу.

Для системи Li-Ag-Si побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [184]. За цієї температури в системі утворюються три тернарних сполуки постійного складу. Утворення твердих розчинів третього компонента в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи (Рис. 1.17).

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Si наведені в табл. 1.9.

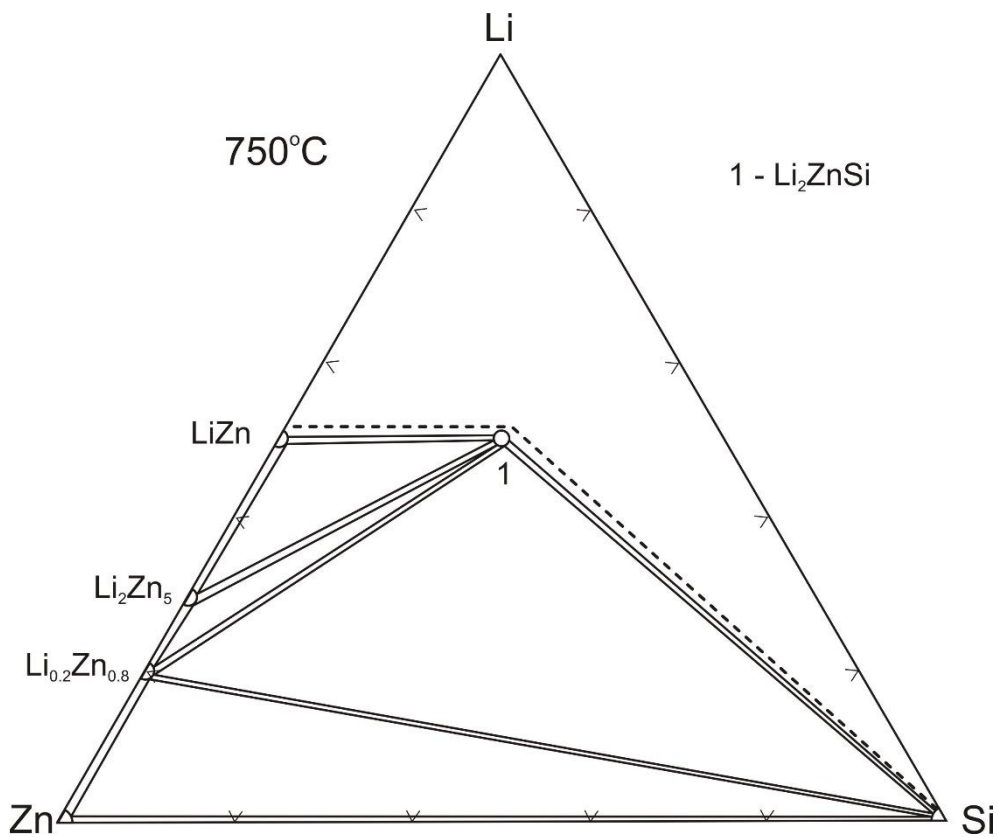


Рис. 1.16. Частковий ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Zn-Si за температури 750°C

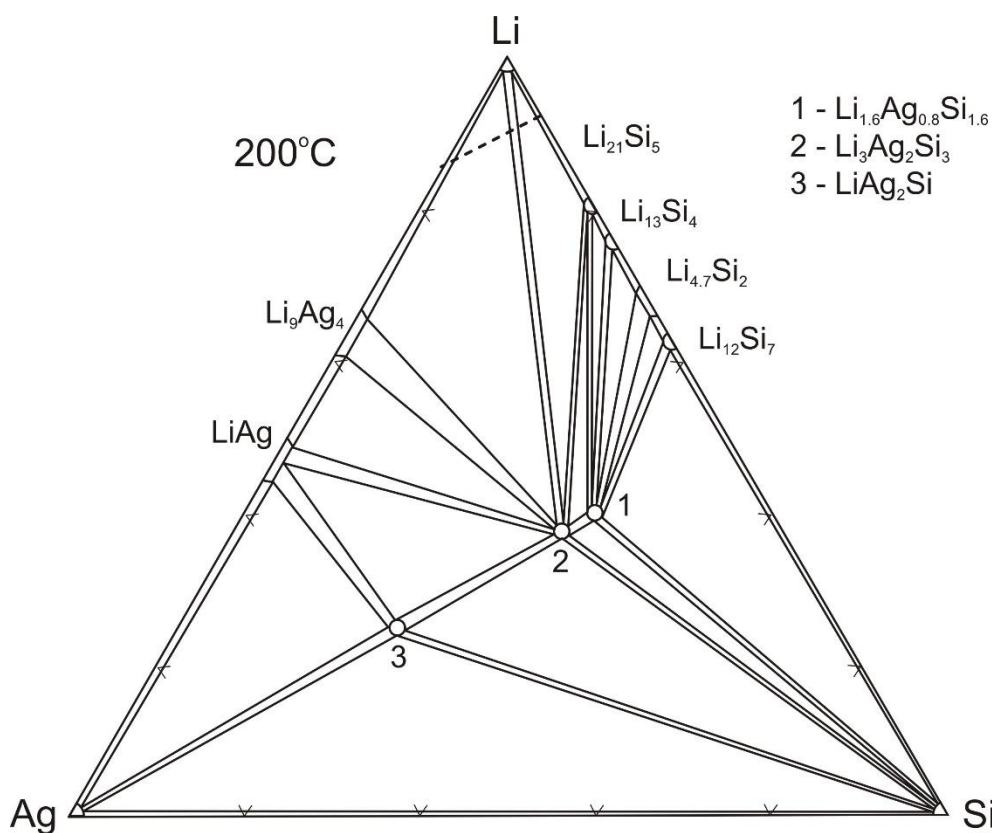


Рис. 1.17. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Si за температури 200°C

Табл. 1.9. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем

Li-T-Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Літ.
Li _{77-x} Ni ₂₀ Si _{135-y} , x = 2,0, y = 7,0	Li _{18,8} Ni _{5,1} Si _{32,4}	<i>hP</i> 232	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	12,870		21,446	185
Li ₅₂ Ni ₃₆ Si ₇₂	LiCuSi	<i>cI</i> 160	<i>Im</i> -3	12,741			186
LiNi ₂ Si	Cu ₂ MnAl	<i>cF</i> 16	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	5,553			187
Li ₁₃ Ni ₄₀ Si ₃₁	Li ₁₃ Ni ₄₀ Si ₃₁	<i>hP</i> 172	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>	17,092		7,848	188
LiNi ₆ Si ₆	LiFe ₆ Ge ₆	<i>hP</i> 39	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>	8,461		7,566	189
Li _{1-x} Ni _{7-y} Si ₆ , x=0,40, y=1,63	Li _{0,6} Ni _{5,4} Si ₆	<i>mS</i> 28	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	8,122	3,7428 <i>β</i> =111,41°	11,069	190
LiCu ₃ Si ₂	LiCu ₃ Si ₂	<i>hP</i> 173	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>	17,083		7,853	191
LiCu ₂ Si	Cu ₂ MnAl	<i>cF</i> 16	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	5,776			192, 193
LiCuSi	LiCuSi	<i>cI</i> 160	<i>Im</i> -3	12,933			186
Li ₇ Cu ₇ Si ₅	Li ₇ Cu ₇ Si ₅	<i>hP</i> 171	<i>P</i> 3 ₁	14,174		13,527	194
Li ₁₄₅ Cu ₁₁₉ Si ₁₇₇	Li ₁₄₅ Cu ₁₁₉ Si ₁₇₇	<i>hR</i> 441	<i>R</i> -3 <i>m</i>	13,137		41,64	195
Li ₁₁₃ Cu ₅₄ Si ₅₇	Li ₁₁₃ Cu ₅₄ Si ₅₇	<i>mS</i> 224	<i>Cc</i>	14,12	24,62 <i>β</i> =100,22°	9,151	196
Li ₇ CuSi ₂	Li ₇ CuSi ₂	<i>oP</i> 40	<i>Pnma</i>	7,9693	4,4495	17,244	197
Li _{7,3} CuSi ₃	Li _{7,3} CuSi ₃	<i>hP</i> 44	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	7,9693		17,244	197
Li ₂ ZnSi	Li ₂ ZnSi	<i>hP</i> 16	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1	4,247		16,448	198, 199
Li _{14.11} Zn _{0.89} Si ₄	Li ₁₂ Mg ₃ Si ₄	<i>cI</i> 76	<i>I</i> -43 <i>d</i>	10,5983			200
LiYSi	ZrNiAl	<i>hP</i> 9	<i>P</i> -62 <i>m</i>	7,023		4,212	201
LiY ₂ Si ₂	Mo ₂ FeB ₂	<i>tP</i> 10	<i>P</i> 4/ <i>mbm</i>	7,105		4,144	202
Li ₂ ZrSi	Li ₂ ZnSi	<i>hP</i> 16	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1	4,369		17,475	173
LiZr ₂ Si	Cu ₂ MnAl	<i>cF</i> 16	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	6,051			173
Li _{1.38} Zr ₄ Si ₄	Li _{1.38} Zr ₄ Si ₄		<i>Cmcm</i>	3,769	9,898	3,757	173
Li _{x+y} Zr ₂ Si _{1-y} (x=0,17, y=0,12)	Li _{x+y} Zr ₂ Si _{1-y}	<i>mP</i> 6	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	3,701	3,669 <i>β</i> =103,70°	7,581	173
Li _{13,7} Rh ₈ Si _{18,3}	Li _{13,7} Rh ₈ Si _{18,3}	<i>cI</i> 160	<i>I</i> 23	13,059			203
LiRh ₂ Si	Cu ₂ MnAl	<i>cF</i> 16	<i>Fm</i> -3 <i>m</i>	5,740			204
LiRh ₂ Si ₂	Mo ₂ FeB ₂	<i>tP</i> 10	<i>P</i> 4/ <i>mbm</i>	6,981		2,746	205
Li _{4,82} Pd _{2,90} Si _{2,28}	Li _{4,82} Pd _{2,90} Si _{2,28}	<i>tP</i> 120	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2	6,791		37,747	206

$\text{Li}_{13}\text{Pd}_{12}\text{Si}_{12}$	$\text{Li}_{13}\text{Pd}_{12}\text{Si}_{12}$	<i>oP74</i>	<i>Pnmm</i>	18,339	12,786	4,406	207
LiPdSi_3	BaNiSn_3	<i>tI10</i>	<i>I4mm</i>	4,120		10,475	208
$\text{Li}_{13}\text{Pd}_{15}\text{Si}_{12}$	$\text{Li}_{13}\text{Pd}_{15}\text{Si}_{12}$	<i>cI160</i>	<i>Im-3</i>	13,2110			209
LiAg_2Si	Cu_3Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,045			184
$\text{Li}_3\text{Ag}_2\text{Si}_3$	$\text{Li}_3\text{Ag}_2\text{Si}_3$	<i>tP16</i>	<i>P4_2/nmm</i>	6,055		6,164	184
$\text{Li}_{1,6}\text{Ag}_{0,8}\text{Si}_{1,6}$	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,050			184
$\text{Li}_{13}\text{Ag}_5\text{Si}_6$	$\text{Li}_{13}\text{Ag}_5\text{Si}_6$	<i>hR48</i>	<i>R-3m</i>	4,3906		42,293	210
$\text{Li}_{12}\text{Ag}_{1-x}\text{Si}_4$, $x = 0,15$	$\text{Li}_{12}\text{AgSi}_4$	<i>oP38</i>	<i>Pbam</i>	8,0224	14,998	4,4708	211
$\text{Li}_8\text{Ag}_3\text{Si}_5$		тетр.		6,067		6,188	212
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Si}_3$	$\text{Li}_2\text{Ce}_2\text{Ge}_3$	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	4,504	18,829	6,897	213
LiLaSi	PtLaSi	<i>tI12</i>	<i>I4_1md</i>	4,186		14,232	214
LiLaSi_2	LiCaSi_2	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	7,721	3,887	10,632	214
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Si}_3$	$\text{Li}_2\text{Ce}_2\text{Ge}_3$	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	4,504	18,829	6,897	213
				4,5003	18,803	6,896	215
Li_2IrSi_3	Li_2IrSi_3	<i>hP12</i>	<i>P31c</i>	5,0139		7,8397	216
Li_2IrSi_3	$\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$	<i>hP12</i>	<i>P6_3/mmc</i>	5,01762		7,84022	217
$\text{Li}_4\text{Pt}_3\text{Si}$	$\text{Li}_4\text{Pt}_3\text{Si}$	<i>hR48</i>	<i>R32</i>	6,937		16,271	218
Li_2AuSi	Li_2AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,078			164
$\text{Li}_8\text{Au}_3\text{Si}_5$		куб.		6,037			212

1.2.1.8. Потрійні системи Li-T-Ge

Для системи Li-V-Ge побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 300°C [219]. За цієї температури в системі не утворюються тернарні сполуки, але утворюються тверді розчини заміщення для всіх бінарних сполук, а для германіду V_5Ge_3 утворення розчину має складний механізм (Рис. 1.18).

Для системи Li-Ni-Ge побудовано ізотермічний перетин в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [182]. За цієї температури в системі утворюються дві тернарні сполуки постійного складу. Утворення твердих розчинів третього компонента в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи (Рис. 1.19).

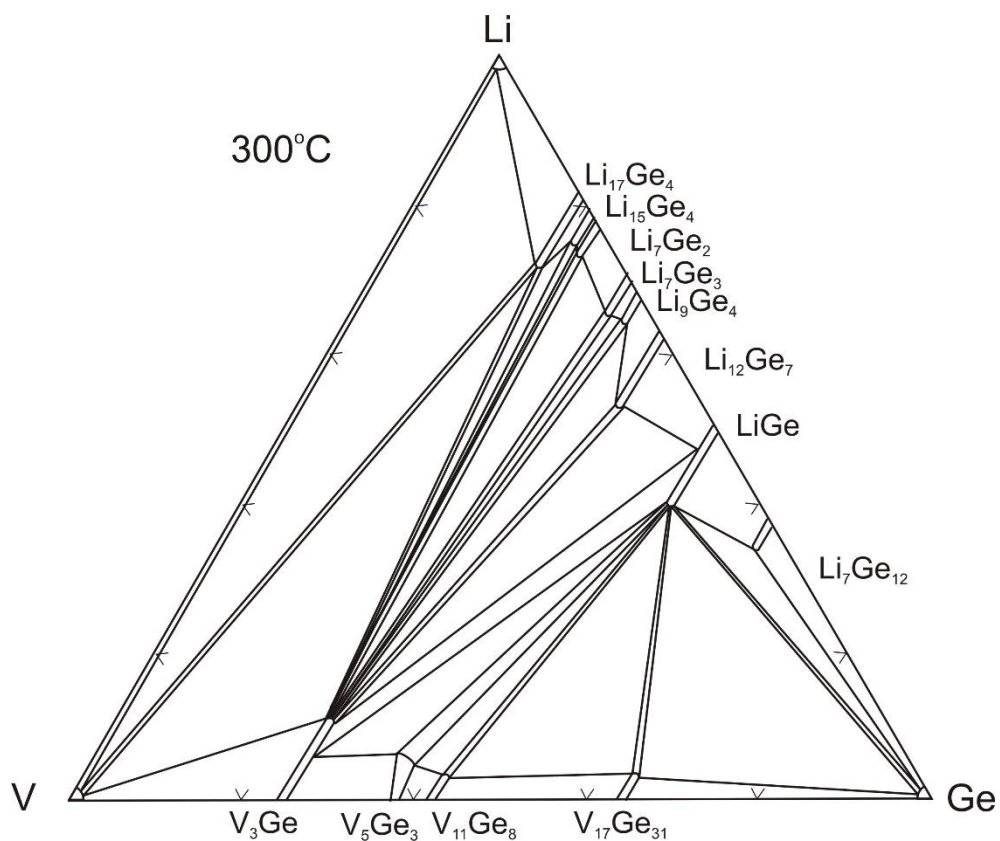


Рис. 1.18. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-V-Ge за температури 300°C

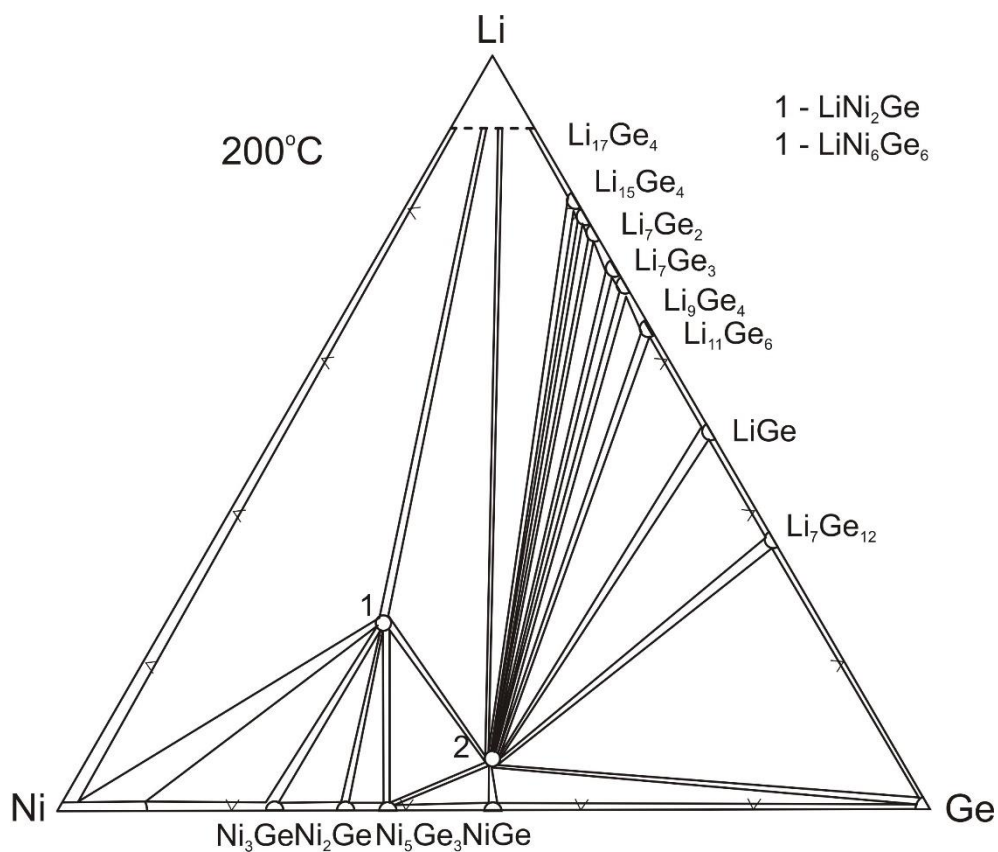


Рис. 1.19. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ni-Ge за температури 200°C

Для системи Li-Zn-Ge побудовано частковий ізотермічний перетин діаграми стану за температури 25°C, який обмежується трапецією з вершинами на тернарній сполуці Li_2ZnGe , бінарній сполуці LiGe та цинку і германію [220]. В згаданій області системи утворюється три інтерметалічних сполуки. Утворення твердих розчинів третього компоненту в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи (Рис. 1.20).

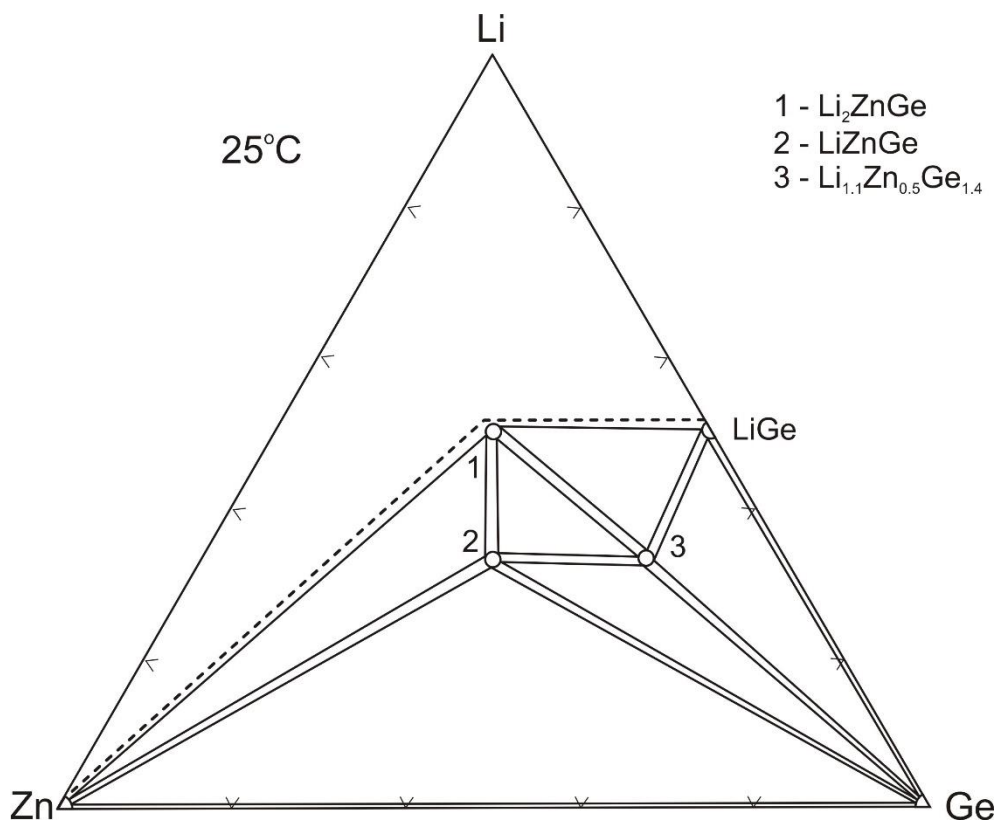


Рис. 1.20. Частковий ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Zn-Ge за температури 25°C

Для системи Li-Zr-Ge побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [221]. За цієї температури в системі утворюються дві тернарні сполуки постійного складу. Особливістю системи є відсутність твердих розчинів третього компоненту в бінарних сполуках за винятком германіду Zr_5Ge_3 для якого утворений твердий розчин має складний характер (Рис. 1.21).

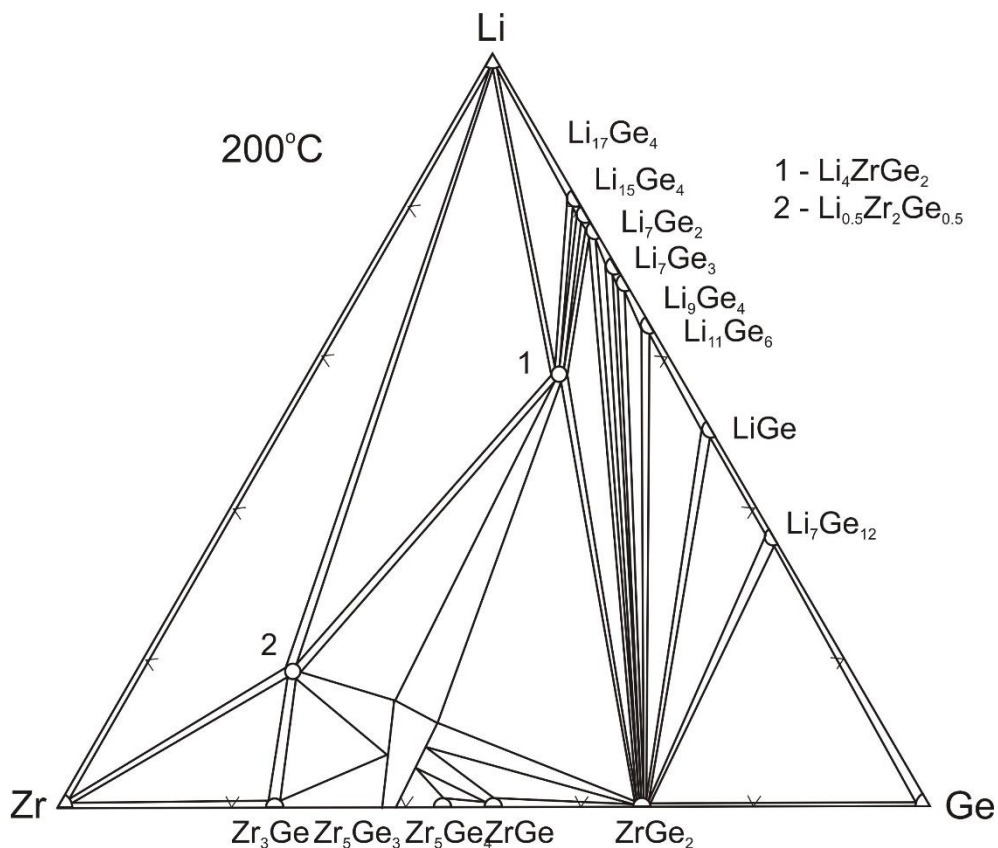


Рис. 1.21. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Zr-Ge за температури 200°C

Для системи Li-Ag-Ge побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [184]. За цієї температури в системі утворюються три тернарні сполуки постійного складу. Утворення твердих розчинів третього компонента в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи (Рис. 1.22).

Для системи Li-La-Ge побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в області 30-100 ат. % Ge за температури 200°C [222]. За цієї температури в системі утворюються сім тернарних сполук постійного складу. Утворення твердих розчинів третього компонента в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи (Рис. 1.23).

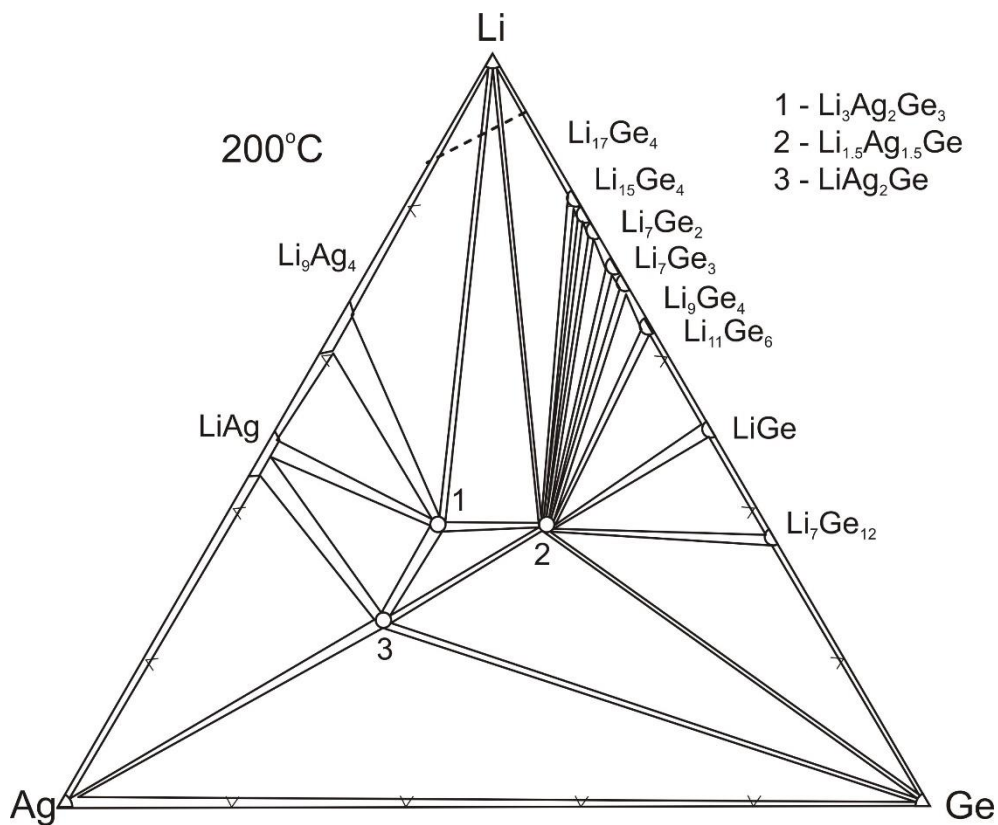


Рис. 1.22. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Ge за температури 200°C

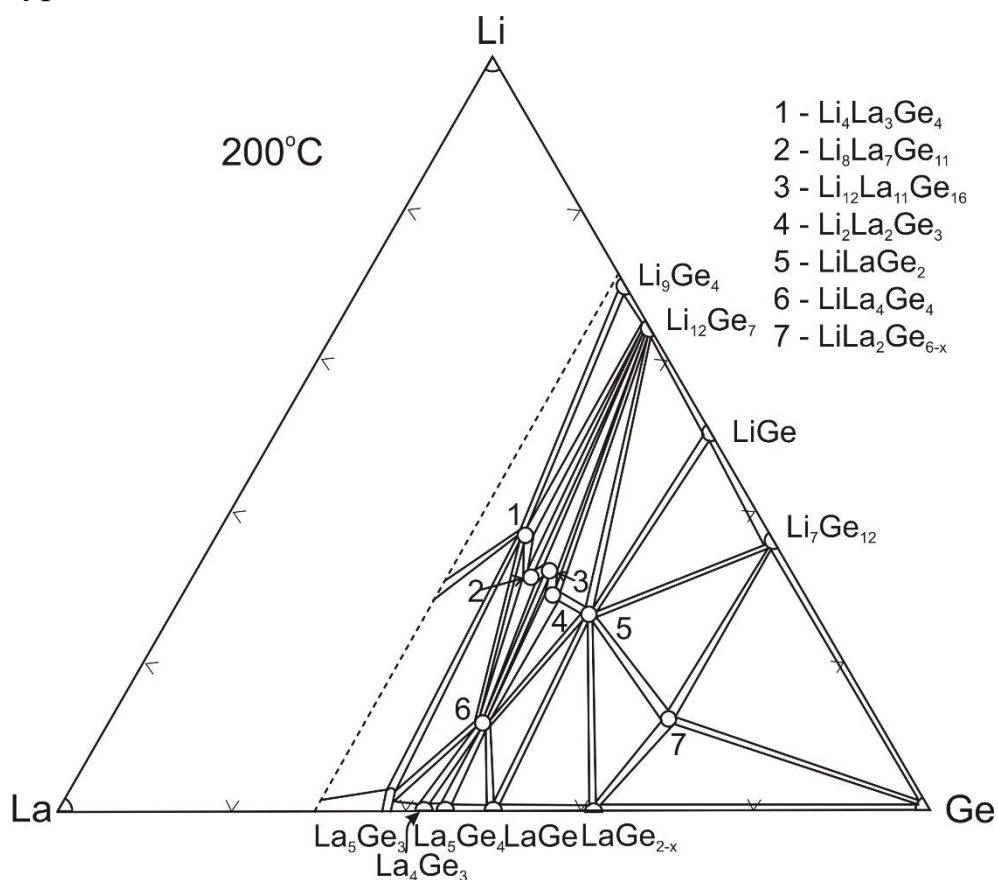


Рис. 1.23. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-La-Ge за температури 200°C в області 30-100 ат. % Ge

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Ge наведені в табл. 1.10.

Табл. 1.10. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
Li ₂ MnGe	Li ₂ MnGe	<i>tP16</i>	<i>P4/mbm</i>	6,108		6,361	223
LiFe ₆ Ge ₄	LiFe ₆ Ge ₄	<i>mS22</i>	<i>C2/m</i>	8,739	5,045 $\beta=113,94^\circ$	7,170	224
LiFe ₆ Ge ₄	ZrFe ₆ Ge ₄	<i>hR33</i>	<i>R-3m</i>	5,045		19,66	225
LiFe ₆ Ge ₅	LiFe ₆ Ge ₅	<i>mS48</i>	<i>C2/m</i>	8,744	5,045 $\beta=101,42^\circ$	14,841	224
LiFe ₆ Ge ₅	LiFe ₆ Ge ₅	<i>hR72</i>	<i>R-3m</i>	5,048		43,64	225
LiFe ₆ Ge ₆	LiFe ₆ Ge ₆	<i>hP39</i>	<i>P6/mmm</i>	8,744		8,033	226
LiCo ₂ Ge	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,673			227
LiCo ₆ Ge ₆	MgFe ₆ Ge ₆	<i>hP13</i>	<i>P6/mmm</i>	5,048		7,729	228
LiNi ₆ Ge ₆	LiFe ₆ Ge ₆	<i>hP39</i>	<i>P6/mmm</i>	8,734		7,797	189
LiNi ₂ Ge	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,674			187
LiCu _{1,5} Ge _{0,5}	MgCu ₂	<i>cF24</i>	<i>Fd-3m</i>	7,06			229
LiCu ₂ Ge	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,892			230, 231
LiCuGe	CaF ₂	<i>cF12</i>	<i>Fm-3m</i>	5,895			232
Li ₂ CuGe	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,008, 5,968			231, 232
LiCu _{0,5} Ge _{0,5}	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	5,952			164
Li ₅ Cu ₂ Ge ₂	Li ₅ Cu ₂ Ge ₂	<i>hP9</i>	<i>P-3m1</i>	4,275 4,2405		8,102 8,1819	233, 234
Li ₂ ZnGe ₃	CaIn ₂	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,1673		6,7543	235
Li _{1,14} Zn _{0,48} Ge _{1,37}	LiGaGe	<i>hP6</i>	<i>P6₃mc</i>	4,173		6,768	236
LiZnGe	LiZnGe	<i>hP10</i>	<i>P-6m2</i>	4,2691		9,3461	237
Li _{1,25} ZnGe	LiCu _{0,93} As	<i>hP9</i>	<i>P3m1</i>	4,277		9,373	238
Li ₂ ZnGe	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,14			239
Li ₂ ZnGe	Li ₂ ZnSi	<i>hP16</i>	<i>P-3m1</i>	4,326		16,470	239, 240

Li ₂ ZnGe	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,142			241
Li ₂ ZnGe	Na ₃ As	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,326		8,288	242
Li ₂ ZnGe ₃	Li ₂ ZnGe ₃		<i>P6₃/mmc</i>	4,167		6,754	243
Li ₈ Zn ₂ Ge ₃	Li ₈ Zn ₂ Ge ₃	<i>hR78</i>	<i>R3c</i>	7,555		24,449	244
LiY ₄ Ge ₄	LiTm ₄ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,144	14,799	7,757	245
LiYGe	ZrNiAl	<i>hP9</i>	<i>P-62m</i>	7,065		4,233	246
Li _{0,5} Zr ₂ Ge _{0,5}	CaSb ₂	<i>mP6</i>	<i>P2₁/m</i>	3,884	3,613 $\beta=103,50^\circ$	7,716	221
Li ₄ ZrGe ₂	Li ₄ ZrGe ₂	<i>hR21</i>	<i>R-3m h</i>	4,778		18,401	221
LiRh ₂ Ge	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,847			204
Li ₂ Pd _{2,7} Ge _{2,3}	Li ₂ Pd _{2,7} Ge _{2,3}	<i>mS14</i>	<i>C2/m</i>	7,3419	4,2390 $\beta=111,42^\circ$	6,7057	247
LiPd ₂ Ge	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,011			248
Li ₂ PdGe	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,032			248
LiAg ₂ Ge	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,892			184, 249
Li ₃ Ag ₃ Ge ₂	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,045			184
Li ₃ Ag ₂ Ge ₃	Li ₃ Ag ₂ Si ₃	<i>tP16</i>	<i>P4₂/nnm</i>	6,169		6,213	184
Li _{2,53} AgGe ₂	Li _{2,53} AgGe ₂	<i>tI116</i>	<i>I4₁/a</i>	9,7606		18,4399	250
Li ₂ AgGe	Li ₁₃ Ag ₅ Si ₆	<i>hR48</i>	<i>R-3m</i>	4,44170		42,7104	250
Li ₁₂ AgGe ₄	Li ₁₂ AgSi ₄	<i>oP38</i>	<i>Pbam</i>	8,0420	15,1061	4,4867	251
Li ₂ CdGe	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,142			241
LiLa ₂ Ge _{6-x} (x = 0,21)	LiPr ₂ Ge ₆	<i>oS18</i>	<i>Cmmm</i>	4,1871	21,1132	4,3912	252
LiLa ₂ Ge ₆	AlLa ₂ Ge ₆	<i>mS36</i>	<i>C2/m</i>	8,3597	8,8595	10,8539	253
LiLaGe ₂	LiCaSi ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	7,922 7,8401 7,8512	4,032 4,0061 4,0103	10,946 10,8755 10,884	254, 255, 222
Li ₂ La ₂ Ge ₃	Li ₂ Ce ₂ Ge ₃	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	4,5311 4,5117	19,001 18,993	7,008 7,0243	256, 222
Li ₁₂ La ₁₁ Ge ₁₆	Li ₁₂ Ce ₁₁ Ge ₁₆	<i>oI78</i>	<i>Immm</i>	4,5244 4,5239	6,9932 6,9899	53,043 53,038	257, 222
Li ₈ La ₇ Ge ₁₀	Li ₈ La ₇ Ge ₁₀	<i>oS50</i>	<i>Cmmm</i>	6,979 6,9752 6,9742	34,08 34,029 34,018	4,512 4,5172 4,5156	258, 259, 222

Li ₄ La ₃ Ge ₄	Cu ₄ Gd ₃ Ge ₄	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	4,5122	6,933	15,000	256,
				4,518	6,938	15,014	258,
				4,5117	6,9267	14,994	222
LiLa ₄ Ge ₄	LiTm ₄ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,622	15,524	8,173	258,
				7,5960	15,5232	8,1573	260,
				7,6194	15,521	8,1696	222
Li ₂ LaGe	LiCu ₂ Sn	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,556		7,759	261
Li _{0,33} La ₅ Ge ₃	CuHf ₅ Sn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,9531		6,8921	262
Li _{1,50} La ₁₅ Ge ₉	Zr ₅ Al ₃ O _{0,5}	<i>hP52</i>	<i>P6₃mc</i>	15,516		6,895	263
Li ₂ AuGe	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,170			164
Li ₂ HgGe	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,409			241

1.2.1.9. Потрійні системи Li-T-Sn

Для системи Li-Ti-Sn побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [264]. За цієї температури в системі утворюються дві тернарні сполуки постійного складу та одна з помітною областю гомогенності. Утворення твердих розчинів третього компоненту в бінарних сполуках не є характерним для цієї системи (Рис. 1.24).

Для системи Li-V-Sn побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [265]. За цієї температури в системі утворюються дві тернарних сполуки постійного складу. В системі утворюються тверді розчини заміщення майже для всіх бінарних сполук, окрім Li₂Sn₅, Li₇Sn₃ та Li₅Sn₂ (Рис. 1.25).

Для системи Li-Cd-Sn побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 25°C [266]. За цієї температури в системі не утворюються ані тернарні сполуки, ані тверді розчини третього компоненту в бінарних сполуках (Рис. 1.26).

Для системи Li-Zr-Sn побудовано ізотермічні перетини діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [173]. За цієї температури в системі утворюються одна тернарна сполука постійного складу.

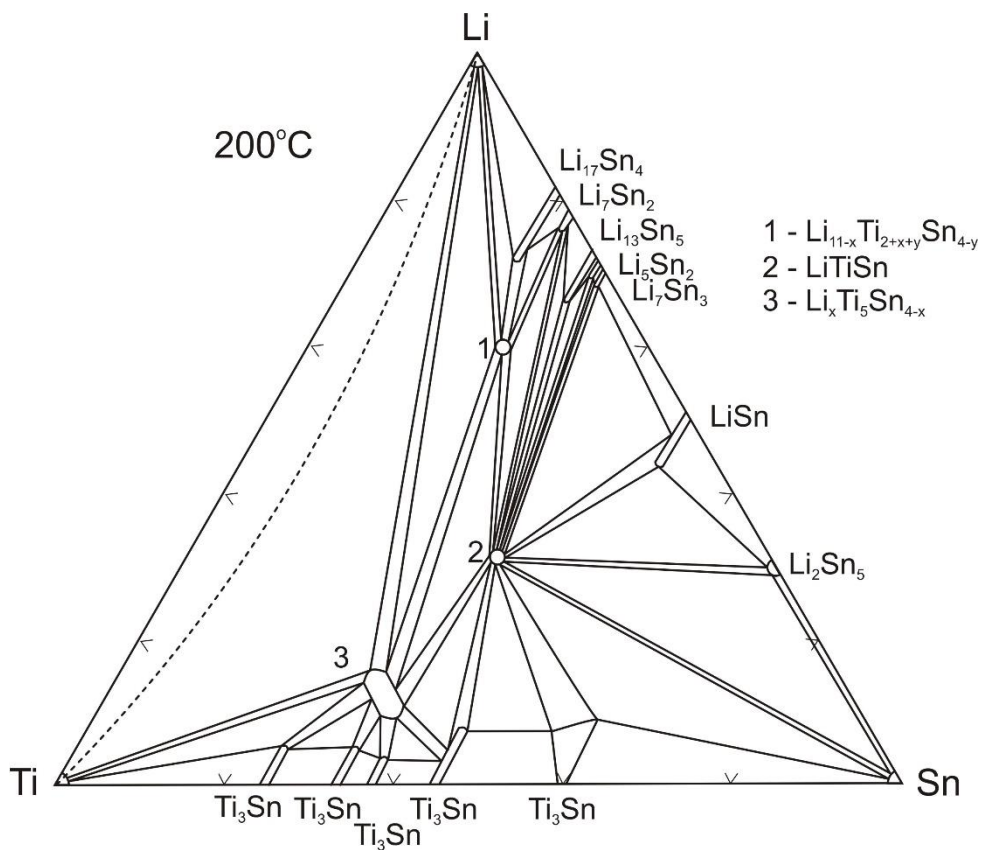


Рис. 1.24. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ti-Sn за температури 200°C

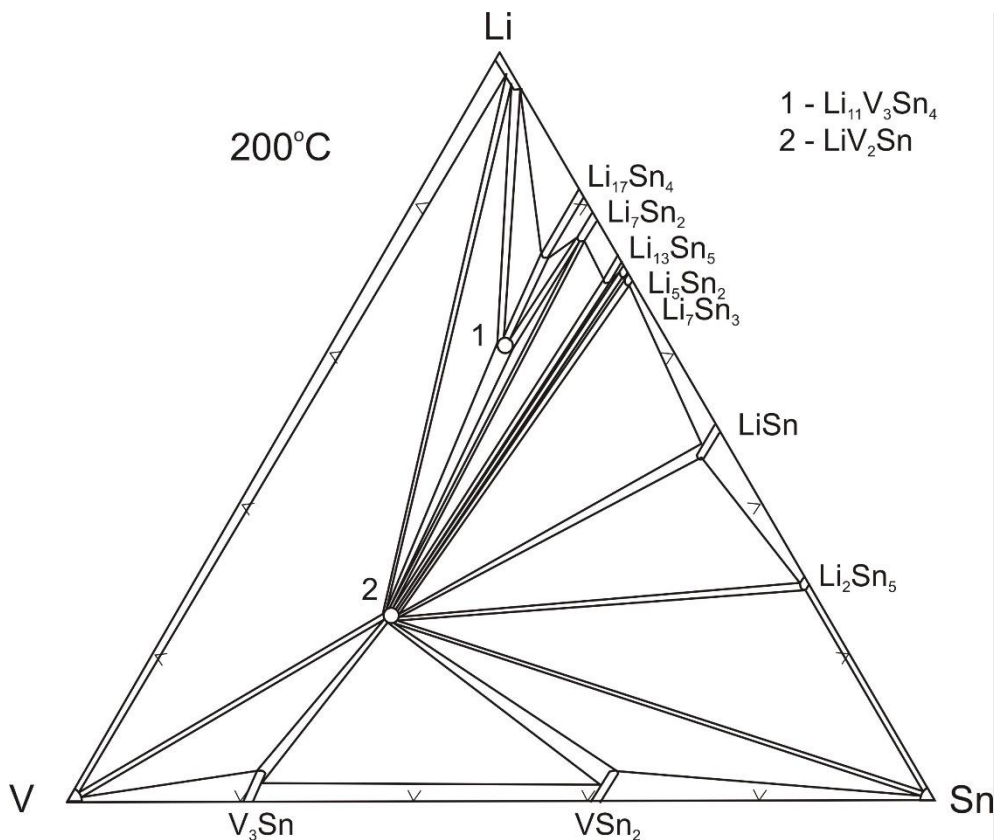


Рис. 1.25. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-V-Sn за температури 200°C

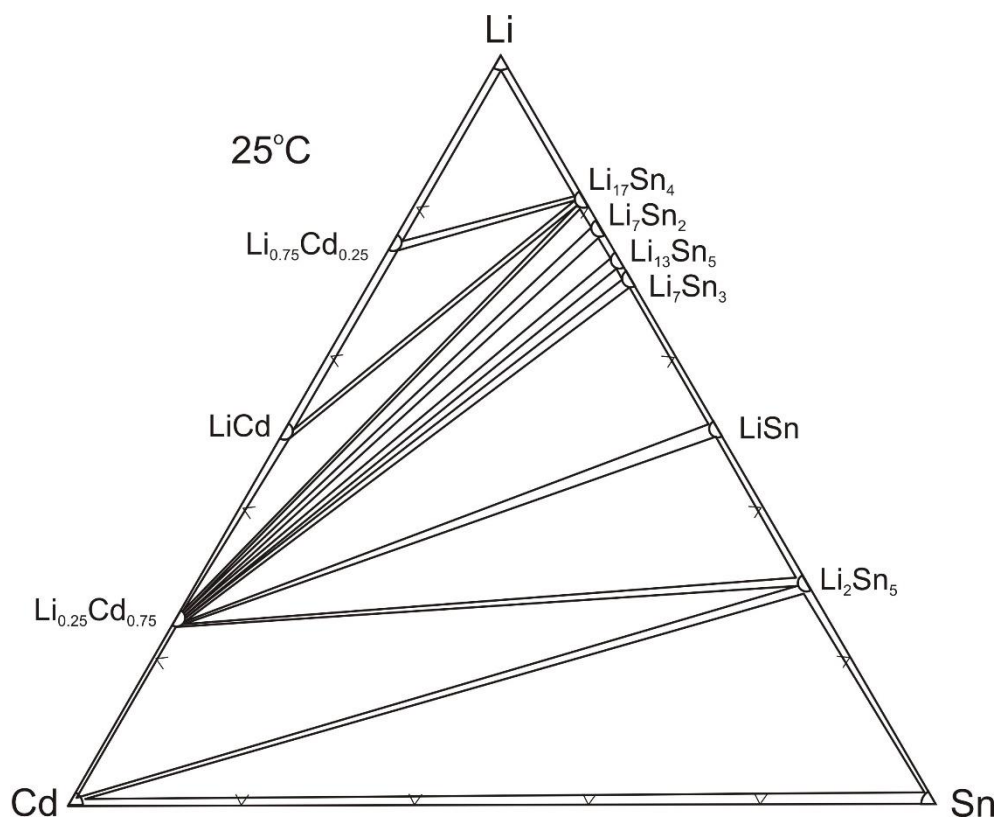


Рис. 1.26. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Cd-Sn за температури 25°C

Для системи Li-Ag-Sn побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [148], який згодом було уточнено.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Sn наведені в табл. 1.11.

Табл. 1.11. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	a , Å	b , Å	c , Å	Літ.
$\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{3+x}$, $x = 0,35$	CuHf_5Sn_3	$hP18$	$P6_3/mcm$	8,001		5,437	264
$\text{Li}_{11}\text{Ti}_3\text{Sn}_4$	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	$hP18$	$P-3m1$	4,706		17,121	264
$\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,33}\text{Sn}_{1,33}$	Cu_2MnAl	$cF16$	$Fm-3m$	6,587			264
$\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	$hP18$	$P-3m1$	4,7082		17,1004	267
LiV_2Sn	BiF_3	$cF16$	$Fm-3m$	6,2129			267

LiMn ₆ Sn ₆	MgFe ₆ Ge ₆	<i>hP13</i>	<i>P6/mmm</i>	5,491÷ 5,515		9,012÷ 9,060	268
LiCoSn ₆	–	помб.		6,202	6,210	36,996	175
LiNi ₂ Sn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,963			227
LiCu ₂ Sn	LiCu ₂ Sn	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,303 4,3022		7,637 7,618	269, 270
Li ₂ CuSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,262			193
Li ₂ CuSn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,282 6,295			164, 270
Li ₂ CuSn ₂	Li ₂ AuSn ₂	<i>tI20</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,426 4,426 4,4281		19,409 19,409 19,416	271, 272, 273
Li ₆ Cu ₂ Sn ₃	Li ₈ Pb ₃	<i>hR33</i>	<i>R-3m</i>	4,5900		30,910	273
Li ₂ ZnSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,65			274
Li _{7,72} Zn _{4,28} Sn ₄	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,448			275
Li ₃ Zn ₂ Sn ₄	Li ₃ Zn ₂ Sn ₄	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,5282		22,119	243
LiYSn	LiYSn	<i>hP24</i>	<i>P6₃mc</i>	9,296		7,346	276
LiY ₅ Sn ₃	CuHf ₅ Sn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,9056		6,5143	277
Li ₂ ZrSn	AuCu ₃	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,770			173
Li _{0,5} Zr ₅ Sn ₃	CuHf ₅ Sn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,5058		5,8036	278
LiRuSn ₄	LiRuSn ₄	<i>tI24</i>	<i>I4/mcm</i>	6,6261		11,1698	279
Li ₈ Rh ₇ Sn ₈	Li ₈ Rh ₇ Sn ₈	<i>hP46</i>	<i>P-3m1</i>	8,944		11,073	280
LiRhSn ₄	LiRuSn ₄	<i>tI24</i>	<i>I4/mcm</i>	6,5873		11,364	279
Li _{1,23} Rh _{1,77} Sn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,155			280
LiRh ₃ Sn ₅	LiRh ₃ Sn ₅	<i>oP36</i>	<i>Pbcm</i>	5,389	9,766	12,785	281
Li _{0,45-0,8} Rh ₃ [×] Sn _{6,55-6,2}	Ru ₃ Sn ₇	<i>cI40</i>	<i>Im-3m</i>	93091÷ 9,2731			282
Li ₂ PdSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,314			248
Li ₂ PdSn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,315			162
LiPd ₂ Sn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,264			248
LiPd ₂ Sn	VRh ₂ Sn	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	6,254		6,410	248
Li _{1,42} Pd ₂ Sn _{5,58}	Li _{1,42} Pd ₂ Sn _{5,58}	<i>tP18</i>	<i>P4/mbm</i>	6,6261		8,4339	283
LiAg ₂ Sn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,599			193, 284

LiAg ₂ Sn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,602			285
Li ₂ AgSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,578			193
Li ₂ AgSn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,552			164
Li ₂ AgSn ₂	Li ₂ AuSn ₂	<i>tI20</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,5633 4,563		20,182 20,182	271, 272
Li ₁₇ Ag ₃ Sn ₆	Li ₁₇ Ag ₃ Sn ₆	<i>hP26</i>	<i>P31m</i>	8,063		8,510	286
Li ₂ CdSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,69			274
Li ₂ CdSn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,727			2275
Li _{0,5} La ₅ Sn ₃	CuHf ₅ Sn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	9,4456		6,9694	262
Li _{0,5} La ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	9,4443		6,9677	262
Li _{0,69} LaSn ₂	Li _{0,69} LaSn ₂	<i>oS20</i>	<i>Cmcm</i>	4,5592	18,581	4,4746	287
LiLaSn ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	4,446	18,09	4,522	288
Li _{3,94} La ₃ Sn _{4,06}	Cu ₄ Gd ₃ Ge ₄	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	4,7533	7,282	15,698	289
LiIrSn ₄	LiRuSn ₄	<i>tI24</i>	<i>I4/mcm</i>	6,5734 6,5562		11,304 11,286	279, 290
Li ₂ IrSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,243			210
Li _{0,62-0,66} Ir ₃ [×] Sn _{6,38-6,34}	Ru ₃ Sn ₇	<i>cI40</i>	<i>Im-3m</i>	9,3221÷ 9,3116			238
Li ₂ PtSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,278			248
Li ₂ PtSn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,261			291
Li _{2,27-3} Pt ₂ [×] Sn _{3-3,73}	Li ₃ Pt ₂ Sn ₃	<i>cI128</i>	<i>Ia-3</i>	12,697÷ 12,643			291
LiAu ₃ Sn ₄	LiAu ₃ Sn ₄	<i>hP16</i>	<i>P6₃mc</i>	4,4831		20,557	292
LiAuSn	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,6708		6,037	292
Li ₂ AuSn	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,578			193
Li ₂ AuSn	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,295			164
Li ₂ AuSn ₂	Li ₂ AuSn ₂	<i>tI20</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,5633		20,182	293

1.2.1.10. Потрійні системи Li-Ti-Pb

Для системи Li-Ti-Pb побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [254]. За цієї температури в системі утворюються три тернарних сполуки постійного

складу. Для цієї системи характерним є утворення твердих розчинів третього компонента в бінарних сполуках (Рис. 1.27).

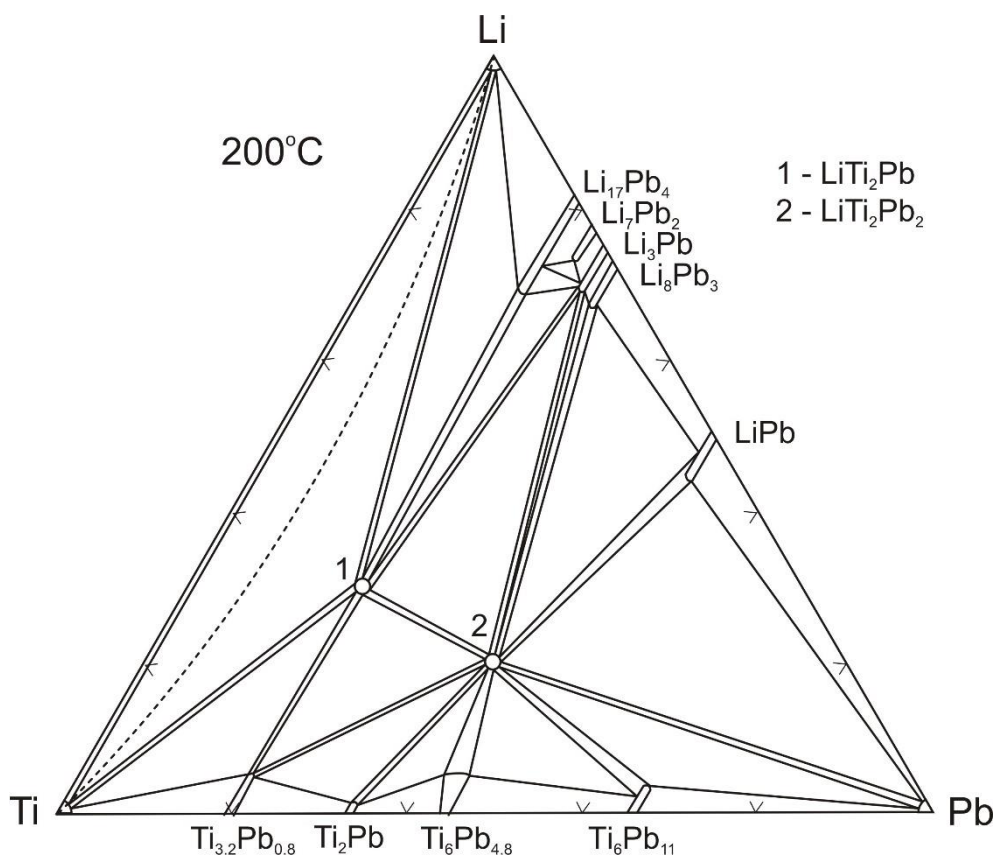


Рис. 1.27. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ti-Pb за температури 200°C

Для системи Li-V-Pb побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [254]. За цієї температури в системі утворюються три тернарних сполуки постійного складу. Для цієї системи характерним є утворення твердих розчинів третього компонента в бінарних сполуках (Рис. 1.28).

Для системи Li-Zr-Pb побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [221]. За цієї температури в системі утворюються дві тернарні сполуки з вузькими областями гомогенності. Тверді розчини третього компонента в бінарних сполуках в системі не утворюються (Рис. 1.29).

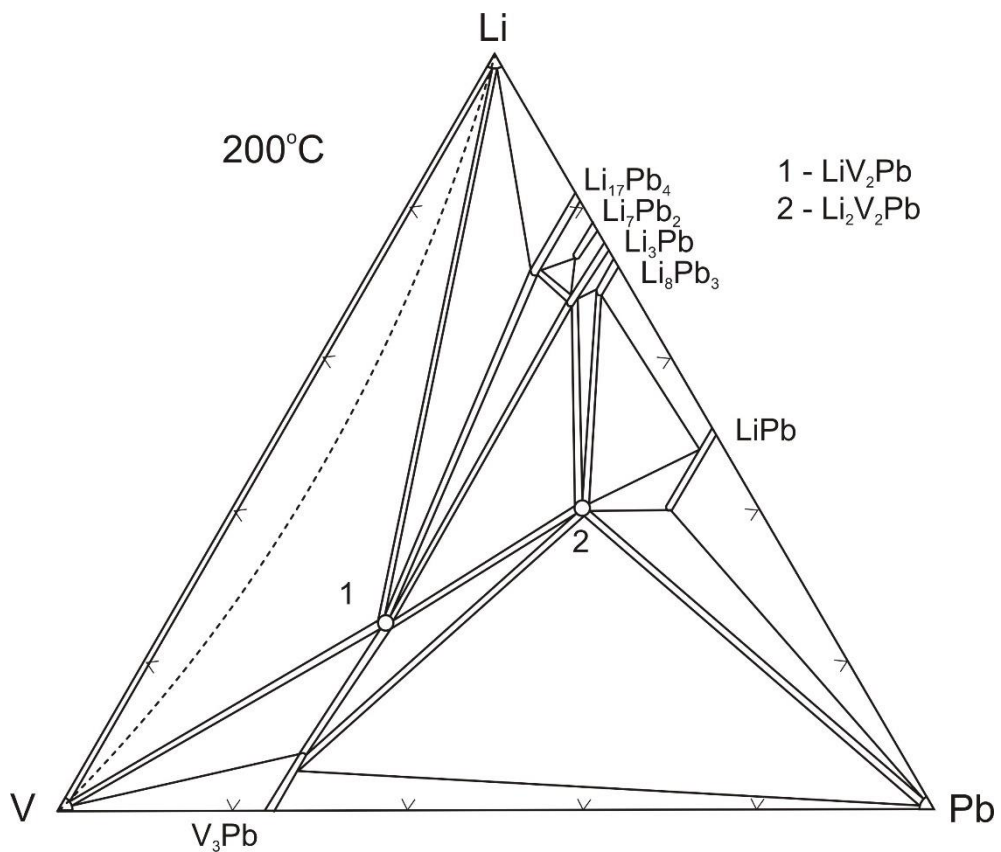


Рис. 1.28. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-V-Pb за температури 200°C

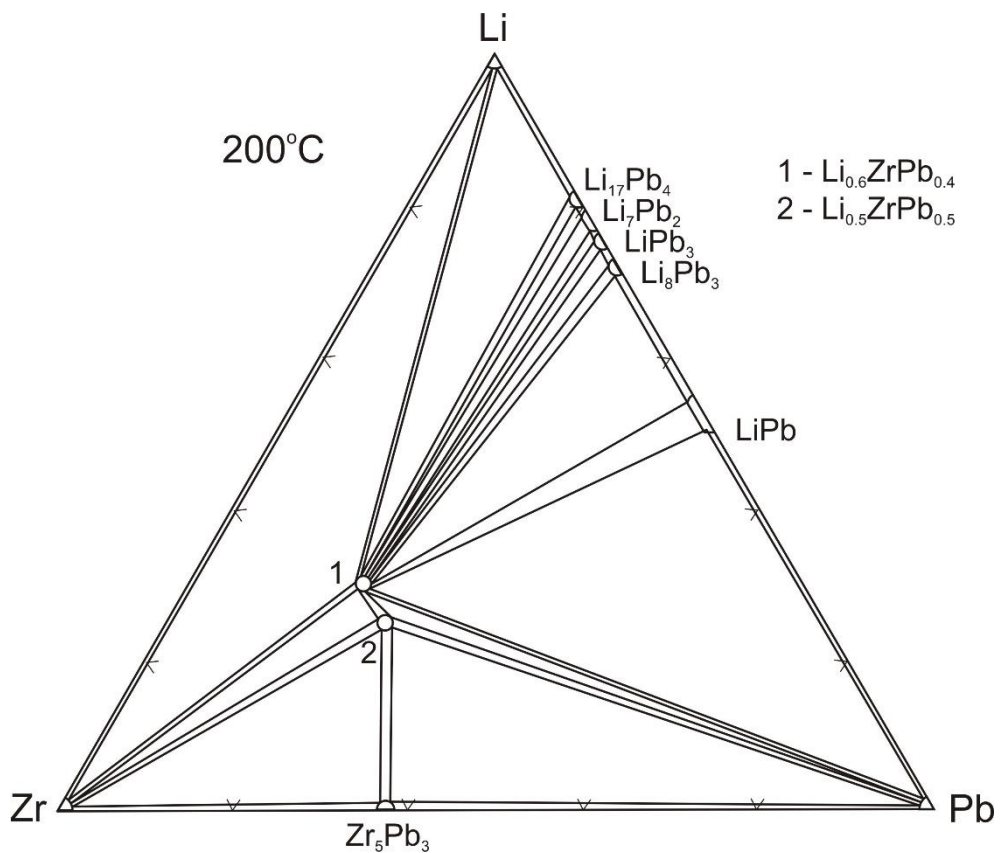


Рис. 1.29. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Zr-Pb за температури 200°C

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Pb наведені в табл. 1.12.

Табл. 1.12. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Pb

Сполука	СТ	СП	ПГ	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Літ.
LiTi ₂ Pb	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,709			294
Li ₂ VPb ₂	Mo ₂ FeB ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	5,62		3,11	294
LiV ₂ Pb	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,948			294
Li _{2,24-2,71} Zn _{0,80-0,43} × Pb _{0,96-0,86}	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,634÷ 6,647			276
Li _{0,6} ZrPb _{0,4}	LiRh	<i>hP2</i>	<i>P-6m2</i>	2,9679		4,7626	221
Li _{0,5} ZrPb _{0,5}	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	3,4313			221
Li ₂ PdPb	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,449			248
LiPd ₂ Pb	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	6,384			248
Li ₂ AgPb	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,678			164
Li ₂ CdPd	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,837			295
Li _{2,12} Cd _{0,90} Pb _{0,98}	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,825			275
Li ₂ AuPb	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,601			164

1.2.1.11. Потрійні системи Li-T-Sb

Для системи Li-V-Sb побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [296]. За цієї температури в системі утворюються дві тернарні сполуки постійного складу. В системі утворюються тверді розчини заміщення для всіх бінарних сполук, які різняться відсотком розчиненого третього компоненту (Рис. 1.30).

Для системи Li-Ag-Sb побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [148], який згодом було уточнено.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Sb наведені в табл. 1.13.

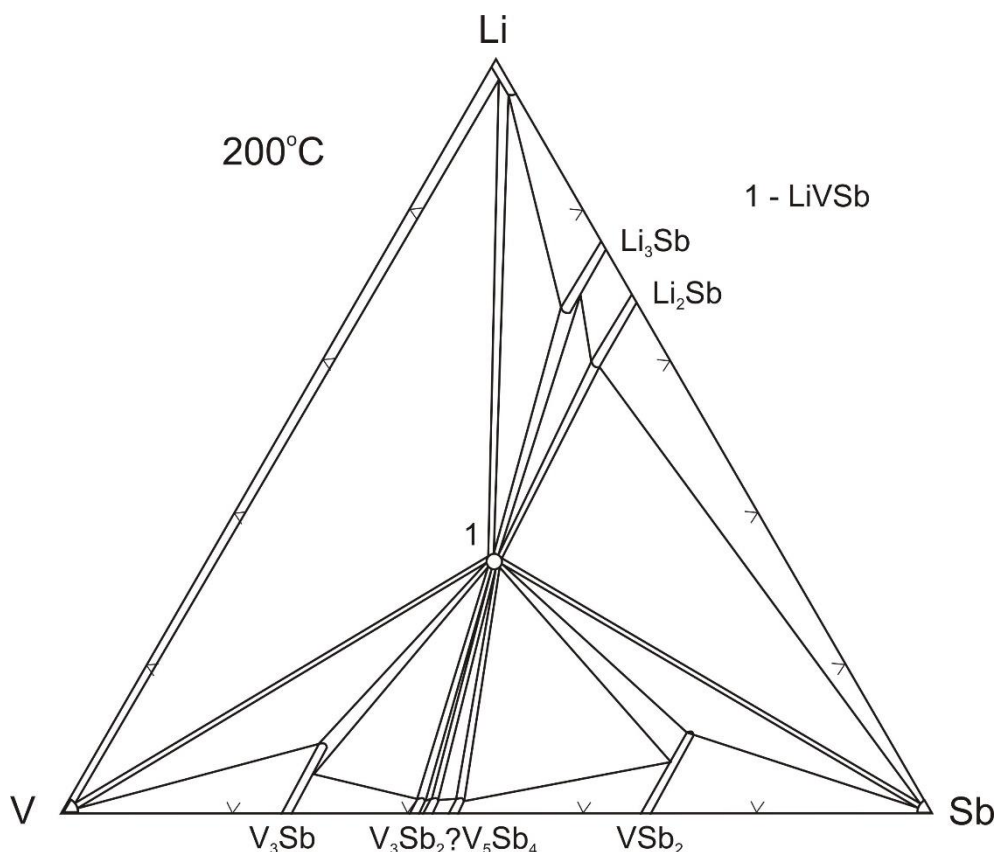


Рис. 1.30. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-V-Sb за температури 200°C

Табл. 1.13. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Sb

Сполука	СТ	СП	ПГ	a , Å	b , Å	c , Å	Літ.
$\text{Li}_{2,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	BiF_3	$cF16$	$Fm-3m$	6,582			297
$\text{Ti}_{2-y}\text{Li}_{y+z}\text{Sb}_{1-x}$ ($x=0,07$, $y=0,29$, $z=0,40$)	ZrAl_3	$tI16$	$I4/mmm$	3,969		14,543	298
LiVSb	MgAgAs	$cF12$	$F-43m$	6,032			296
LiMnSb	LaOF	$tP6$	$P4/nmm$	4,271		6,963	299
Li_4FeSb_2	BiF_3	$cF16$	$Fm-3m$	6,28			300
Li_2CoSb	Cu_2MnAl	$cF16$	$Fm-3m$	6,1900			301
Li_2CuSb	Li_2AgSb	$cF16$	$F-43m$	6,268			164
$\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{2-x}\text{Sb}$, $x=0,2$	LiCu_2Sb	$hP34$	$P6_3/mmc$	4,3415		7,448	302
$\text{Li}_{1+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Sb}$, $x=0,5$	Cu_2MnAl	$cF16$	$Fm-3m$	6,169			302
$\text{Li}_{2-x}\text{CuSb}$, $x=0,2$	Li_2AgSb	$cF16$	$F-43m$	6,248			302
$\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{4+x}\text{Sb}_2$, $x=0,35$	LiCu_4Sb_2	$hP38$	$P-6m2$	4,2512		22,336	303

$\text{Li}_{1+x}\text{Cu}_{1,5-x}\text{Sb}$, $x=0,07-0,08$	$\text{LiCu}_{1,5}\text{Sb}$	$hP20$	$P6_3mc$	4,3593		14,445	303
Li_2ZnSb	Li_2AgSb	$cF16$	$F-43m$	6,472			304
LiZnSb	LiGaGe	$hP6$	$P6_3mc$	4,431		7,157	305
Li_3YSb_2	Li_3LaSb_2	$hP6$	$P-3m1$	4,531		7,155	297
$\text{Li}_{2,44}\text{Zr}_{0,14}\text{Sb}$	BiF_3	$cF16$	$Fm-3m$	6,628			297
Li_2PdSb	Li_2AgSb	$cF16$	$F-43m$	6,263			162
Li_2AgSb	Li_2AgSb	$cF16$	$F-43m$	6,583			164
Li_3LaSb_2	Li_3LaSb_2	$hP6$	$P-3m1$	4,635		7,455	306, 307
$\text{Li}_{2,6}\text{Hf}_{0,1}\text{Sb}$	BiF_3	$cF16$	$Fm-3m$	6,620			297
Li_2PtSb	Li_2AgSb	$cF16$	$F-43m$	6,249			162
Li_2AuSb	Li_2AgSb	$cF16$	$F-43m$	6,442			164
LiAuSb	MgAgAs	$cF12$	$F-43m$	6,328			308

1.2.1.12. Потрійні системи Li-T-Vi

Для системи Li-Ti-Vi побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [309]. За цієї температури в системі утворюються дві тернарні сполуки з вузькими областями гомогенності. В системі утворюються тверді розчини заміщення для бінарних сполук системи Li-Vi, які різняться відсотком розчиненого третього компонента (Рис. 1.31).

Для системи Li-V-Vi побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [296]. За цієї температури в системі утворюються одна тернарна сполука постійного складу. В системі утворюються тверді розчини заміщення для обох бінарних сполук, які різняться відсотком розчиненого третього компонента (Рис. 1.32).

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-T-Vi наведені в табл. 1.14.

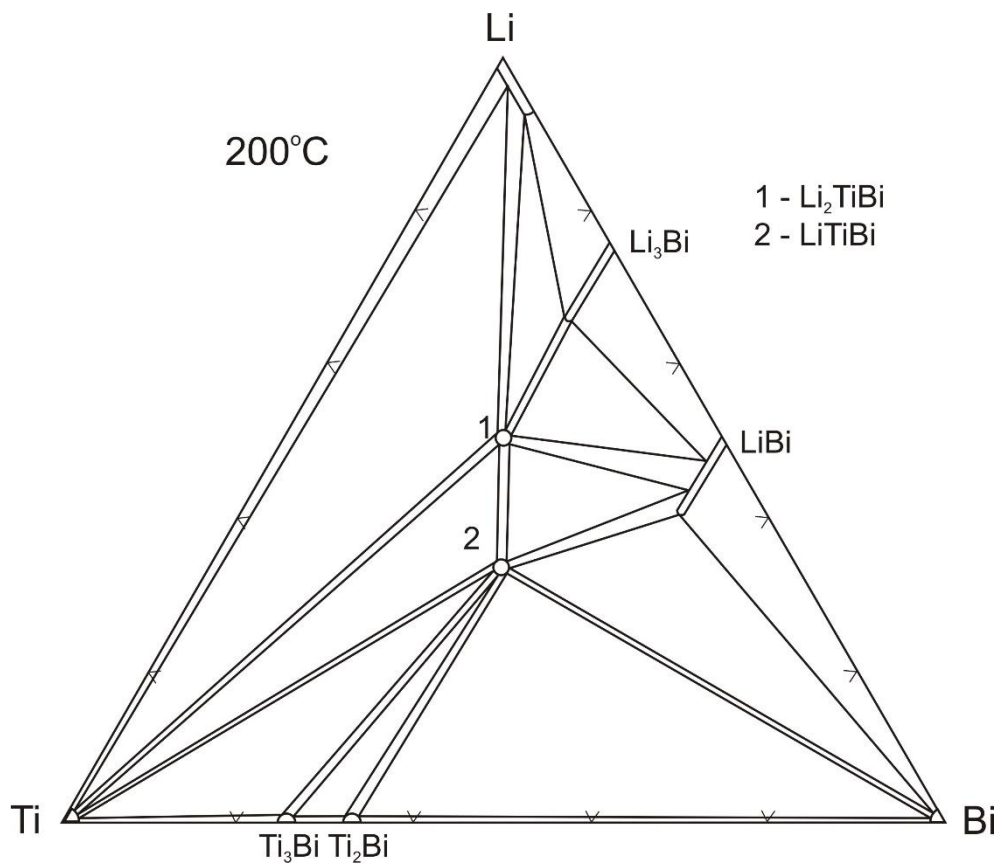


Рис. 1.31. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-V-Sb за температури 200°C

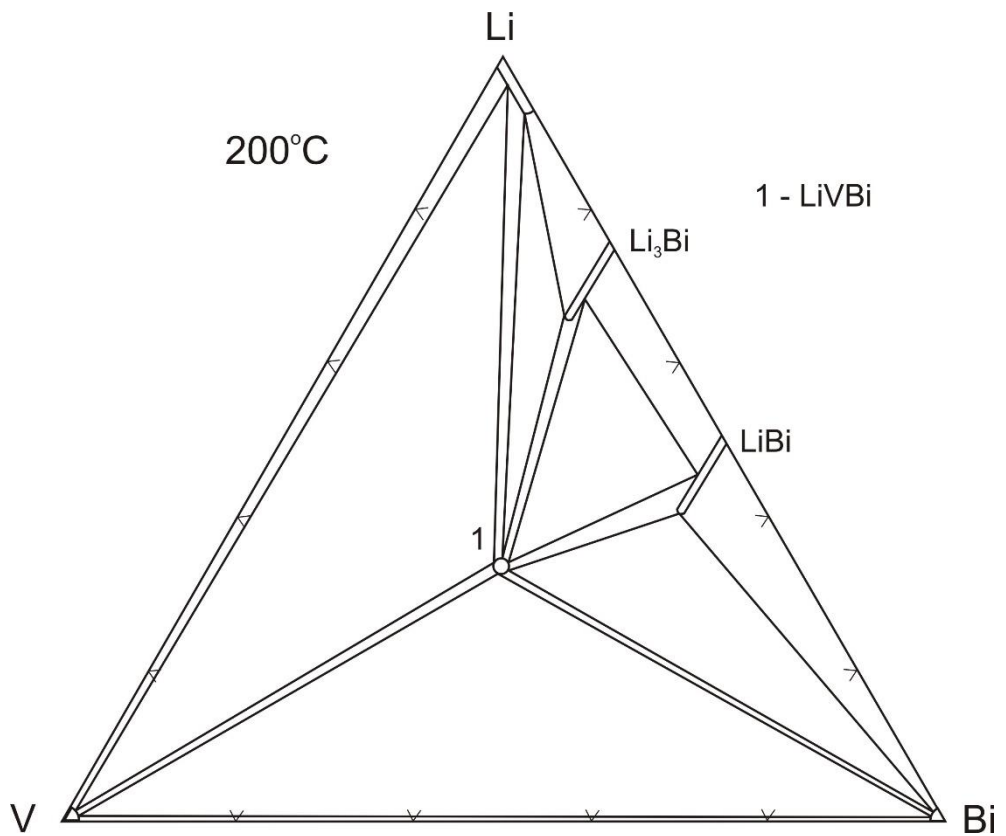


Рис. 1.32. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-V-Bi за температури 200°C

Табл. 1.14. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем

Li-T-Bi

Сполука	СТ	СП	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
LiTiBi	–	–	<i>ромб.</i>	0,9698	0,8484	0,7889	309
Li ₂ TiBi	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	0,6663			309
Li _{2,19} Ti _{0,20} Bi	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	0,6720			297
LiVBi	MgAgAs	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	0,7420			296
LiZnBi	–	–	<i>P6₃mc</i>	0,4576		0,7377	310
Li ₃ YBi ₂	Li ₃ LaSb ₂	<i>hP6</i>	<i>P-3m1</i>	0,46065		0,7290	306
Li _{2,44} Zr _{0,14} Bi	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	0,6738			297
Li ₂ AgBi	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	0,6736			164
Li ₃ LaBi ₂	Li ₃ LaSb ₂	<i>hP6</i>	<i>P-3m1</i>	0,4721		0,7578	306, 307
LiLaBi ₂	CuHfSi ₂	<i>tP8</i>	<i>P4/nmm</i>	0,45206		1,09942	311
Li _{2,6} Hf _{0,1} Bi	BiF ₃	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	0,6730			297
Li ₂ AuBi	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	0,6650			164

1.2.2. Потрійні системи Li-M-M'

Для системи Li-Al-Si побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [312]. За цієї температури в системі утворюються чотири тернарні сполуки постійного складу. Тверді розчини третього компонента в бінарних сполуках в системі не утворюються (Рис. 1.33).

Для системи Li-Al-Ge побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [313]. За цієї температури в системі утворюються шість тернарних сполук з вузькими областями гомогенності. Тверді розчини третього компонента в бінарних сполуках в системі не утворюються (Рис. 1.34).

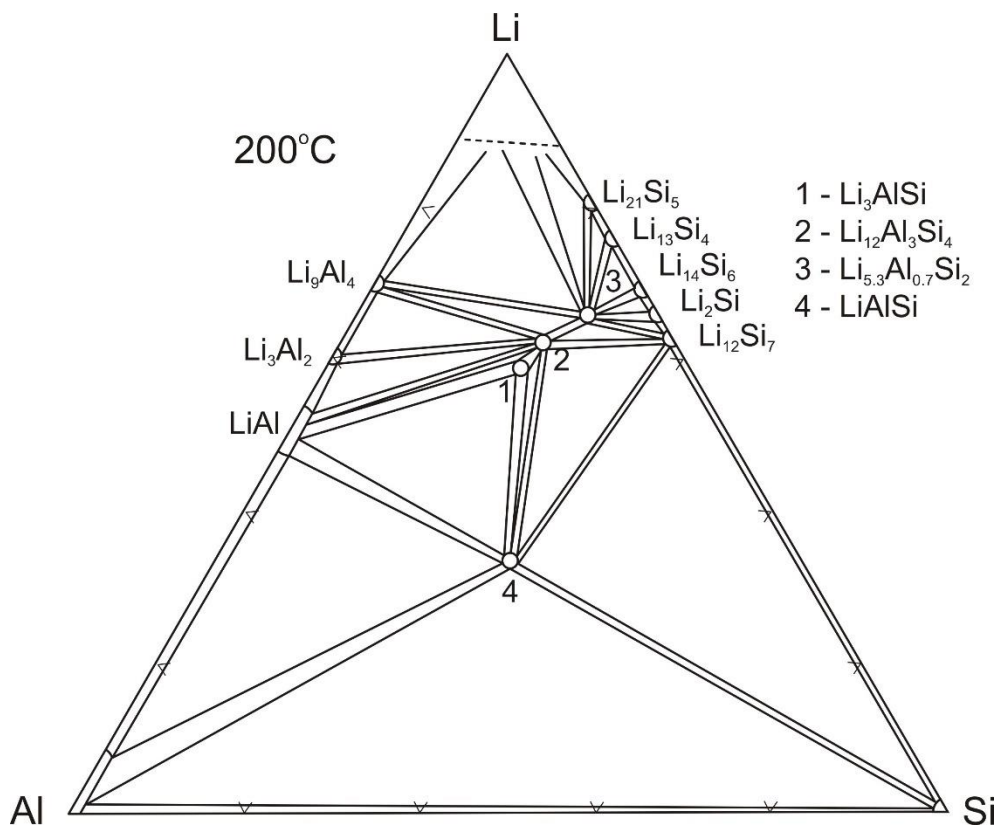


Рис. 1.33. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Al-Si за температури 200°C

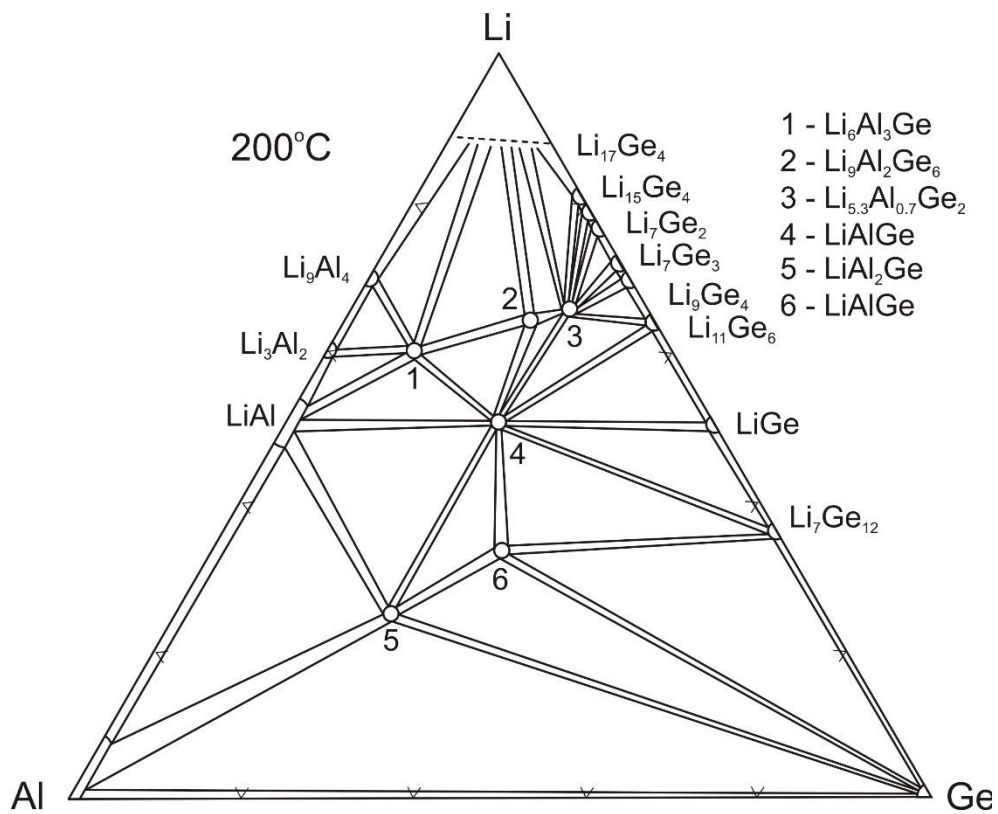


Рис. 1.34. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Al-Ge за температури 200°C

Для системи Li-Al-Sn побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C [314]. За цієї температури в системі утворюються шість тернарних сполук з вузькими областями гомогенності. Тверді розчини третього компоненту в бінарних сполуках в системі не утворюються за винятком твердого розчину стануму в бінарній сполуці LiAl (Рис. 1.35).

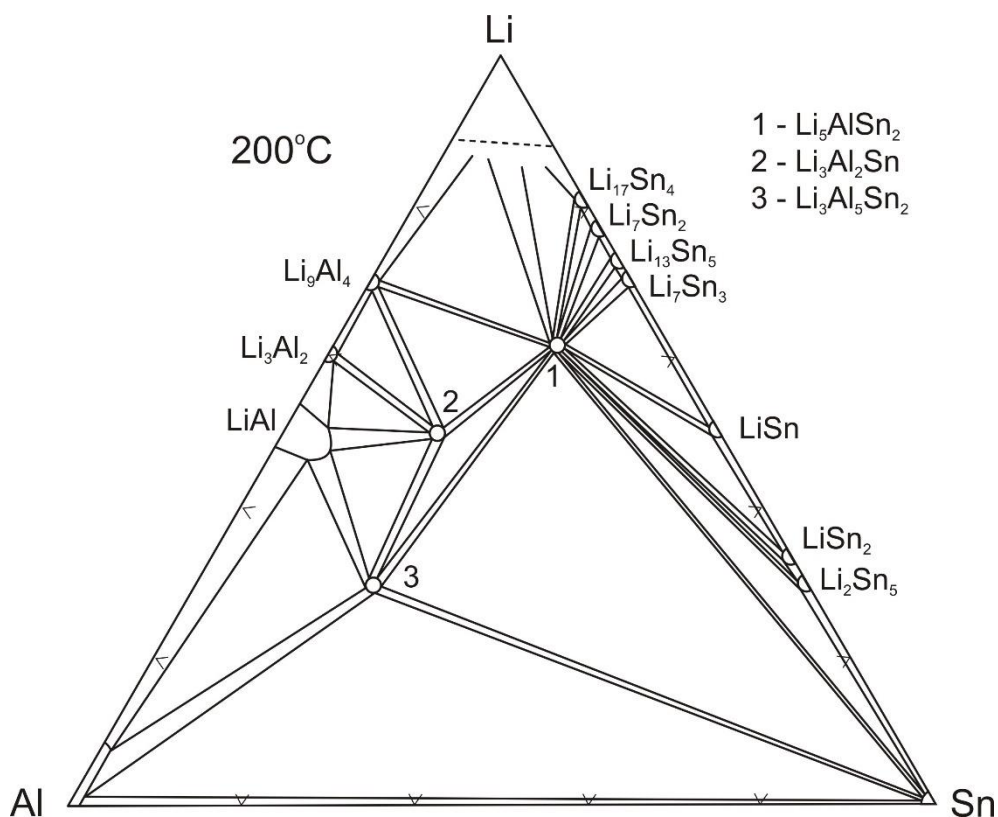


Рис. 1.35. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Al-Sn за температури 200°C

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-M-M' наведені в табл. 1.14.

Табл. 1.14. Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Li-M-M'

Сполука	СТ	СП	ПГ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
LiAlB ₁₄	LiAlB ₁₄	<i>oI64</i>	<i>Imma</i>	5,847	8,143	10,354	315

LiAl _{0,5} Ga _{0,5}	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,26			316
LiB ₁₃ C ₂	LiB ₁₃ C ₂	<i>hR51</i>	<i>R-3m</i>	5,6535		12,5320	317
LiB ₁₃ C ₂	LiB ₁₃ C ₂	<i>oI64</i>	<i>Imma</i>	5,668	10,82	8,04	318
Li ₂ B ₁₂ C ₂	LiB ₆ C	<i>oS32</i>	<i>Amm2</i>	4,706	9,010	5,652	318
Li _{0,38-1} BC	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	2,5845÷ 2,74798		7,5667÷ 7,04798	319
Li _{0,21-0,5} B _{0,73-07} × C _{1,27-1,3}	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	2,5378÷ 2,5658		7,5857÷ 7,62818	319
LiBC	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	2,7523 2,749		7,058 7,053	320, 321
Li ₂ B ₁₂ Si ₂	LiB ₆ Si	<i>oS64</i>	<i>Cmce</i>	6,1060	10,9794	8,4050	322
LiBSi ₂	LiBSi ₂	<i>tP32</i>	<i>P4₂/nmc</i>	6,83225		88392	323
Li _{1,75} Al _{0,75} Si	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,115			324
Li ₈ Al ₃ Si ₅	Li ₈ Al ₃ Si ₅	<i>cP16</i>	<i>P-43m</i>	6,1147			325
LiAlSi	MgAgAs	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	5,928 5,94			324, 326
Li ₁₈ Al ₂ Si ₆	Li ₁₆ Al ₄ Ge ₇	<i>tI32</i>	<i>I4₁/amd</i>	6,179		12,199	324
Li _{14,6} Al _{3,4} Si ₆	Li _{14,6} Al _{3,4} Si ₆	<i>hP24</i>	<i>P6₃/m</i>	7,549		8,097	327
Li ₁₂ Al ₃ Si ₄	Li ₁₂ Mg ₃ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	10,620			328
Li _{5,3} Al _{0,7} Si ₂	Na ₃ As	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,359		8,136	329
LiAlSi	LiAlSi	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	5,930			330
Li ₃ AlSi	–	–	–	–			313
Li _{14,6} Al _{3,4} Si ₆	Li _{7,3} Al _{1,7} Si ₃	<i>hP24</i>	<i>P6₃/m</i>	7,549		8,097	331
Li _{14,37} Al _{0,63} Si ₄	Cu ₁₅ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	10,6640			332
LiAlGe	MgAgAs	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	5,977 5,989 5,9784			326, 333, 334
LiAlGe	AlliSi	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	5,989			330
LiAlGe	CaF ₂	<i>cF12</i>	<i>Fm-3m</i>	6,1370			334
Li ₁₆ Al ₄ Ge ₇	Li ₁₆ Al ₄ Ge ₇	<i>tI32</i>	<i>I4₁/amd</i>	6,193		12,267	335
Li ₂ AlGe	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	5,975			313
LiAl ₂ Ge	Cu ₂ MnAl	<i>cF16</i>	<i>Fm-3m</i>	5,998			313
Li ₉ Al ₂ Ge ₃		тер,		6,211		11,15	313
Li ₆ Al ₃ Ge		тер,		8,166		4,424	313

$\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,112			333
LiGaSi	MgAgSb	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	6,13			326
$\text{LiGa}_{0,63}\text{Ge}_{0,37}$	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,133			333
LiGaGe	LiGaGe	<i>hP6</i>	<i>P6₃mc</i>	4,176		6,782	336
$\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$	$\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$	<i>hP22</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,411		21,645	337
LiGaSn	LiGaSn	<i>cF24</i>	<i>Fd-3m</i>	6,329			337
$\text{Li}_3\text{Ga}_{13}\text{Sn}$	Li_2Ga_7	<i>hR60</i>	<i>R-3m</i>	8,4539		16,8236	338
$\text{LiIn}_{0,63}\text{Si}_{0,37}$	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,78			333
LiInGe	MgAgAs	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	6,304			333
LiInSn	MgAgAs	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	6,676			333

1.3. Висновки з літературного огляду

Аналіз подвійних систем літій – *d*-метал показав наскільки різноманітною є ця взаємодія. Зокрема, для подвійних систем літій з *d*-металами чітко простежується ускладнення взаємодії між металами вздовж періодів: тоді як в системах Li-Ti, Li-Zr, Li-Hf, Li-V, Li-Nb, Li-Cr, Li-Mo, Li-Mn, Li-Fe спостерігається незмішування компонентів, то для систем літій з *d*-металами VII, I, II груп спостерігається різноманітна і складна взаємодія з утворенням твердих розчинів, утворення бінарних сполук, частина з яких має широкі області гомогенності, а також поліморфні перетворення.

Якщо порівнювати системи *p*-елементів з літієм, то тут подібність значно більша: в усіх системах утворюються бінарні сполуки і в переважній більшості ці сполуки мають вузькі області гомогенності. Із 81 бінарних сполук елементів III та IV груп з літієм 46 кристалізуються у власних структурних типах, а ще 18 є ізоструктурними до представників цих нових структурних типів (табл. 1.2). Винятком в системах *p*-елементів з літієм є фази Цинтля, які утворюються для представників III групи і кристалізуються в структурному типі NaTl: LiAl, LiGa та LiIn, для яких є надзвичайно обширними області гомогенності і рекордсменом є LiIn (30 ат%). Фактично, фази Цинтля з такою ж структурою утворюються і для *d*-металів з сусідньої II групи, що показує на близький характер взаємодії на межі переходу від *d*-металів до *p*-елементів, зокрема

область гомогенності фази Цинтля зростає в обох групах: від 4 ат. % для LiZn до 40 ат. % для LiCd і від 10 ат. % для LiAl до 30 ат. % для LiIn. Температурні поліморфні модифікації не є поширеними, хоча існують для деяких подвійних систем переважно *p*-елементів V групи з Li. За стехіометрією їх можна розділити на дві групи. У системах Li-Pb і Li-Bi низько- і високотемпературну модифікації мають бінарні сполуки складу 1:1, а у системах Li-As і Li-Sb поліморфного перетворення зазнають сполуки Li₃M.

На відміну від подвійних систем, ступінь вивченості потрійних систем є значно нижчою, що добре ілюструють наведені дані в таблицях 1.15-1.17

Табл. 1.15. Ступінь вивченості потрійних систем Li-T-M для *d*-металів 4 періоду

	<i>d</i> -метали (4 період)									
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
B	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/3	-/-	-/-
Al	△/-	-/-	-/-	-/-	△/-	-/-	-/-	-/-	△/11	△/2
Ga	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/2	-/2
In	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Tl	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Si	-/-	-/-	△/0	-/-	-/-	-/-	-/-	△/6	-/8	△/2
Ge	-/-	-/-	△/0	-/-	-/1	-/3	-/2	△/2	-/6	△/7
Sn	-/-	△/3	△/2	-/-	-/1	-/-	-/1	-/1	-/4	-/3
Pb	-/-	△/1	△/2	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1
Sb	-/-	-/2	△/1	-/-	-/1	-/1	-/1	-/-	-/6	-/2
Bi	-/-	△/3	△/1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1

Примітки: Δ – вивчено фазові рівноваги в системі в повному концентраційному інтервалі; △ частково вивчено фазові рівноваги в системі; цифра – кількість інтерметалічних сполук; мінус – дані відсутні (ті ж примітки стосуються і таблиць 1.16 та 1.17).

Табл. 1.16. Ступінь вивченості потрійних систем Li-T-M для *d*-металів 5 періоду

	<i>d</i> -метали (5 період)									
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
B	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/1	-/-	-/-
Al	-/-	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/2	-/3	-/3	-/-
Ga	$\Delta/6$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/2	-/3	-/1	-/1
In	-/1	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	-/1	-/4	-/3	$\Delta/2$	-/1
Tl	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/1	-/2
C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/-
Si	-/2	$\Delta/4$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/3	-/4	$\Delta/6$	-/-
Ge	-/2	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/3	$\Delta/6$	-/1
Sn	-/2	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	-/1	-/5	-/3	$\Delta/4$	$\Delta/1$
Pb	-/-	$\Delta/2$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/2	-/1	-/2
Sb	-/1	-/1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	$\Delta/1$	-/-
Bi	-/1	-/1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/-

Табл. 1.17. Ступінь вивченості потрійних систем Li-T-M для *d*-металів 6 періоду

	<i>d</i> -метали (6 період)									
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
B	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/2	-/-	-/-
Al	$\Delta/0$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/3	-/1	-/-
Ga	-/1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/3	-/3	-/1	-/-
In	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/3	-/3	-/1	-/-
Tl	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/1
C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/-
Si	$\Delta/4$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/1	-/2	-/-
Ge	$\Delta/9$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/1
Sn	-/4	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/3	-/2	-/4	-/-
Pb	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/-
Sb	-/1	-/1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/2	-/-
Bi	-/2	-/1	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/1	-/-

Значно цікавіше проаналізувати структурні типи, які утворюються в потрійних системах (табл. 1.18 та 1.19).

Табл. 1.18. Розподіл сполук систем Li-T-M за структурними типами для d-металів 4 періоду

	d-метали																				
	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Zr	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	La	Hf	Ir	Pt	Au	Hg
Li-T-B (4 власних структурних типи)																					
$Li_3Ni_{16}B_8$						+															
$Cr_{23}C_6$						+															
$MgNi_3B_2$						+															
$Li_2Rh_3B_2$												+									
Mo_3Al_2C													+							+	
$LiIrB$																			+		
$LiPt_3B$																				+	
Li-T-Al (1 власний структурний тип)																					
$LiCuSi$							+														
CaF_2							+														
$LiCuAl_2$							+														
$Li_{13}Cu_6Ga_{21}$							+														
$Mg_{32}(Zn_{0.65}Al_{0.35})_{49}$								+													
Li_2AgSb										+		+	+	+					+	+	
Ti_5Ga_4										+											
Cu_2MnAl												+	+						+	+	
$MgAgAs$														+							
$BeZrSi$																				+	

Li-T-Ga (4 власних структурних типи)																					
MgCu ₂								+													
Li ₁₃ Cu ₆ Ga ₂₁								+													
Li ₃₈ (Zn _{0,34} Ga _{0,66}) ₁₀₁									+												
Li ₆₈ Zn ₁₆ Ga ₁₃₃																					
CaIn ₂										+											
AlB ₂										+											
Cr ₅ B ₃										+											
Cu ₂ MnAl												+	+	+					+	+	
Li ₂ AgSb													+	+	+				+	+	+
BeZrSi														+					+	+	
Li ₅₈ Cd ₁₆ Ga ₁₂₈																			+		
AlB ₂																			+		
Li-T-In (1 власний структурний тип)																					
Li ₂ Y ₅ In ₉										+											
Cu ₂ MnAl												+	+	+					+	+	
BeZrSi													+	+							
BiF ₃													+							+	
Li ₂ AgSb													+	+	+				+	+	+
LiBaSi																			+	+	
Li-T-Tl																					
VRh ₂ Sn														+							
Li ₂ AgSb															+					+	
NaTl																+					
CsCl																+				+	

Li-T-C (1 власний структурний тип)																				
<i>LiAgC₂</i>																				
Li-T-Si (20 власних структурних типів)																				
<i>Li_{18.8}Ni_{5.1}Si_{32.4}</i>																				
<i>Mg₃₂(Zn,Al)₄₉</i>																				
<i>Cu₂MnAl</i>																				
<i>Li₁₃Ni₄₀Si₃₁</i>																				
<i>LiFe₆Ge₆</i>																				
<i>Li_{0.6}Ni_{5.4}Si₆</i>																				
<i>LiCu₃Si₂</i>																				
<i>LiCuSi</i>																				
<i>Li₇Cu₇Si₅</i>																				
<i>Li₁₄₅Cu₁₁₉Si₁₇₇</i>																				
<i>Li₁₁₃Cu₅₄Si₅₇</i>																				
<i>Li₇CuSi₂</i>																				
<i>Li_{7.3}CuSi₃</i>																				
<i>Li₂ZnSi</i>																				
<i>Li₁₂Mg₃Si₄</i>																				
<i>ZrNiAl</i>																				
<i>Mo₂FeB₂</i>																				
<i>Li_{13.7}Rh₈Si_{18.3}</i>																				
<i>Li_{4.82}Pd_{2.90}Si_{2.28}</i>																				

$Li_{13}Pd_{12}Si_{12}$													+								
$Li_{13}Pd_{15}Si_{12}$													+								
$BaNiSn_3$													+								
Cu_3Au														+							
$Li_3Ag_2Si_3$														+							
Li_2AgSb														+						+	
$Li_{13}Ag_5Si_6$														+							
$Li_{12}AgSi_4$														+							
$LiCaSi_2$																+					
$Li_2Ce_2Ge_3$																+					
$PtLaSi$																+					
Li_2IrSi_3																			+		
Mg_2Cu_3Si																			+		
Li_4Pt_3Si																			+		
Li-T-Ge (13 власних структурних типів)																					
Li_2MnGe			+																		
$LiFe_6Ge_4$				+																	
$ZrFe_6Ge_4$				+																	
$LiFe_6Ge_5$				+																	
$LiFe_6Ge_6$				+	+	+															
Cu_2MnAl					+	+		+					+	+	+	+					+
CaF_2							+														

Li ₂ AgSb							+														+		
NaTl							+																
<i>Li₅Cu₂Ge₂</i>							+																
CaIn ₂								+															
LiGaGe								+															
<i>LiZnGe</i>								+															
LiCu _{0.93} As								+															
BiF ₃								+															
Li ₂ ZnSi								+															
Na ₃ As								+															
<i>Li₂ZnGe₃</i>								+															
<i>Li₈Zn₂Ge₃</i>								+															
LiTm ₄ Ge ₄									+												+		
ZrNiAl									+														
CaSb ₂										+													
<i>Li₄ZrGe₂</i>										+													
<i>Li₂Pd_{2.7}Ge_{2.3}</i>														+									
Cu ₃ Au																					+		
Li ₃ Ag ₂ Si ₃																					+		
<i>Li_{2.53}AgGe₂</i>																					+		
Li ₁₃ Ag ₅ Si ₆																					+		
Li ₁₂ AgSi ₄																					+		

<i>LiPr₂Ge₆</i>																	+				
LiCaSi ₂																	+				
Li ₂ Ce ₂ Ge ₃																	+				
Li ₁₂ Ce ₁₁ Ge ₁₆																	+				
<i>Li₈La₇Ge₁₀</i>																	+				
AlLa ₂ Ge ₆																	+				
Cu ₄ Gd ₃ Ge ₄																	+				
LiCu ₂ Sn																	+				
CuHf ₅ Sn ₃																	+				
Zr ₅ Al ₃ O _{0.5}																	+				
Li-T-Sn (12 власних структурних типів)																					
CuHf ₅ Sn ₃	+																				
Li ₁₃ Sn ₅	+	+																			
Cu ₂ MnAl	+					+	+	+					+	+	+	+			+	+	+
BiF ₃		+																			
MgFe ₆ Ge ₆			+																		
<i>LiCu₂Sn</i>							+														
Li ₂ AgSb							+	+					+	+	+						
<i>Li₂AuSn₂</i>							+								+						+
Li ₈ Pb ₃							+														
<i>Li₃Zn₂Sn₄</i>																	+				
<i>LiYSn</i>																		+			

CuHf ₅ Sn ₃									+	+						+					
<i>LiRuSn₄</i>											+	+						+			
<i>Li₈Rh₇Sn₈</i>												+									
<i>LiRh₃Sn₅</i>												+									
Ru ₃ Sn ₇												+						+			
VRh ₂ Sn													+								
<i>Li_{1.42}Pd₂Sn_{5.58}</i>													+								
<i>Li₁₇Ag₃Sn₆</i>														+							
Mn ₅ Si ₃																	+				
<i>Li_{0.69}LaSn₂</i>																	+				
CeNiSi ₂																	+				
Cu ₄ Gd ₃ Ge ₄																	+				
<i>Li₃Pt₂Sn₃</i>																				+	
<i>LiAu₃Sn₄</i>																					+
BeZrSi																					+
Li-T-Pb																					
Cu ₂ MnAl	+	+												+							
Mo ₂ FeB ₂		+																			
Li ₂ AgSb								+							+	+					+
LiRh										+											
CsCl										+											

Li-T-Sb (4 власних структурних типи)																					
BiF ₃	+			+						+							+				
ZrAl ₃	+																				
MgAgAs		+																			
LaOF			+																		
Cu ₂ MnAl					+																
Li₂AgSb							+	+						+	+					+	+
<i>LiCu₄Sb₂</i>							+														
<i>LiCu_{1.5}Sb</i>							+														
LiGaGe								+													
Li₃LaSb₂									+								+				
MgAgAs																					+
Li-T-Bi																					
Cu ₂ MnAl	+																				
BiF ₃	+									+							+				
MgAgAs		+																			
Li ₃ LaSb ₂									+								+				
Li ₂ AgSb														+							+
CuHfSi ₂																+					
	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Zr	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	La	Hf	Ir	Pt	Au	Hg

Табл. 1.19. Розподіл сполук систем Li-*M-M'* за структурними типами

	Al	Ga	Si	Ge	Sn	
B	LiAlB ₁₄					
Al		NaTl	Li₂AgSb MgAgAs AlLiSi Li₁₆Al₄Ge₇ Li ₈ Al ₃ Si ₅ Li _{14.6} Al _{3.4} Si ₆ Li ₁₂ Mg ₃ Si ₄ Na ₃ As	Li₂AgSb MgAgAs AlLiSi Li₁₆Al₄Ge₇ Cu ₂ MnAl		
Ga			NaTl MgAgSb	NaTl LiGaGe	Li ₂ Ga ₂ Sn	
In			NaTl	MgAgAs	MgAgAs	

Аналіз таблиць 1.16 та 1.17 показує дві спільні тенденції для структур систем Li-*T-M* та Li-*M-M'*, які, однак, проявляються в різній мірі. І в першій і в другій групі систем утворюються сполуки, які належить як до унікальних, так і до повторюваних структурних типів, але для систем *d*-металів тенденція утворення унікальних структурних типів є домінуючою. В системах Li-*T-M* утворюється 50 власних структурних типів і рекордсменами є системи з силіцієм (20) германієм (13) та станумом (12). З цих 50 власних структурних типів 8 повторюються для споріднених систем Li-*T-M*.

Як у випадку подвійних систем літій-*d*-метал та літій-*p*-елемент був структурний тип NaTl, в якому кристалізувались сполуки з обох типів систем, так і для потрійних систем Li-*T-M* та Li-*M-M'* є такі структурні типи і найбільш поширенішими є структурні типи Li₂AgSb та Cu₂MnAl в яких загалом кристалізуються по 41 сполуці в системах Li-*T-M* та 2 і 1 сполука в системах Li-*M-M'*.

Зважаючи на відмінності в електронній будові атомів літію, *d*-металів та *p*-елементів, дуже ймовірно, що в системах будуть утворюються як бінарні так і тернарні фази з областями гомогенності незначної протяжності. В окремих випадках при зменшенні відмінностей у розмірах атомів, не виключено, що області гомогенності можуть бути більш протяжні.

Для утворених інтерметалідів, базуючись на структурних даних для раніше досліджених фаз із споріднених систем, найбільш вірогідними будуть кристалічні структури, які характеризуються високою симетрією (кубічною, тетрагональною і гексагональною сингоніями).

Знайдені інтерметалічні сполуки на основі Літію можуть мати цікаві фізико-хімічні властивості і, можливо, будуть використовуватись в якості літій-іонних електродів, оскільки мають вищу питому ємність (наприклад, $\text{LiAl} - 993 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4 - 960 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, $\text{Li}_3\text{Sb} - 660 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) у порівнянні із загально вживаним електродом LiC_6 ($372 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) [339].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали

Для виготовлення сплавів були використані прості речовини з таким вмістом основного компоненту у литих металах: *d*-метали: цирконій (99,98 масових % (мас. %)), мідь (99,5, 99,99, 99,999 мас. %), срібло (99,9, 99,99, 99,999 мас. %), золото (99,999 мас. %), цинк (99,98, 99,99 мас. %), р-елементи - алюміній (99,9, 99,99, 99,999 мас. %), галій (99,9, 99,99 мас. %), індій (99,999 мас. %), силіцій (99,99 мас. %), олово (99,99 мас. %), стибій (99,9, 99,99 мас. %), бісмут (99,9 мас. %), ; літій (98,2, 99,0, 99,5, 99,8, 99,9 мас. %) а у вигляді порошку: *d*-метали: цинк (99,8 мас. %), р-елементи - алюміній (99,97, 99,99 мас. %), бор (96,0, 99,97, 99,99 мас. %), індій (99,9 мас. %), графіт (99,99 мас. %), германій (99,99 мас. %), олово (99,99 мас. %). Компанії виробники: Реахім, Aldrich, Alfa Aesar, ChemPur, Onyxmet, Ceras.

2.2. Виготовлення зразків

2.2.1. Сплавляння в електродуговій печі

Згідно цього методу сплави виготовляли сплавленням шихти з наважок вихідних компонентів у вигляді цільних шматків в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону за тиску 0,6 атм. Наважки простих речовин зважували на технічних терезах з точністю $\pm 0,01$ г., літій зважували безпосередньо перед закладанням шихти в електродугову піч, щоб уникнути його окиснення. Контроль складу сплавів проводили порівнянням маси вихідної шихти з масою отриманого сплаву і у випадку, якщо втрати в процесі сплавляння не перевищували 2 мас. % – склад сплаву приймали рівним розрахованому складу шихти. Отримані сплави зберігали під шаром вазелінової олії, попередньо очищеної та зневодненої.

2.2.2. Сплавляння в муфельній печі в залізних тиглях

Згідно цього методу синтезу наважки металів поміщали у залізний тигель у рукавичному боксі з аргоною атмосферою, закривали його залізною кришкою і замотавши кришку парафіноюю плівкою виймали з боксу для запаювання кришки електричною зваркою. Запаєні тиглі поміщали вертикально у нагріту до 1100°C муфельну піч і витримували протягом 10 хвилин регулярно струшуючи для перемішування розплавлених металів. Після цього тиглі охолоджували до звичайних умов. Стінки тиглів стоншували на токарному верстаті від 2 мм до приблизно 0,2 мм, а потім механічно відкривали в рукавичному боксі.

2.2.3. Сплавляння в індукційній печі в танталових тиглях

Згідно цього методу синтезу, як в методі 2.2.2. використовували рукавичний бокс з аргоною атмосферою. Стехіометричні кількості вихідних компонентів поміщали у танталовий тигель і запаювали його за допомогою електродугової плавки безпосередньо в рукавичному боксі. Після того, герметично запаєний танталовий тигель поміщали в кварцову трубку, яку закріплювали в лапці лабораторного штативу і вносили у внутрішню область спіралі індукційній печі де його нагрівали до температури 1100 °С, періодично їх струшуючи. Після 10 хв танталові тиглі поступово охолоджували до звичайних умов. У випадку отримання сплавів не зі шматків металів, а з використанням порошків, то перед поміщенням вихідних компонентів до танталового тигля їх пресували в пресформі діаметром 8 мм під тиском 6 бар.

2.3. Термічна обробка сплавів

Гомогенізуючий відпал проводили кількома способами, залежно від вищеописаних методів синтезу зразків. Єдине, що у всіх випадках було спільним, то температура відпалу 200°C та час відпалу чотири тижні. У випадку методу 2.2.1 отримані сплави поміщали в танталову фольгу і запаювали кварцові ампули, забезпечивши в них вакуум за допомогою

вакуумного насосу. Термічний відпал відбувався або в муфельній печі типу МП-2У з автоматичним регулюванням температури (точність ± 10 °С) або в МП-60 з автоматичним регулюванням температури (точність ± 5 °С). Відпалені сплави загартовувались у холодній воді. У випадку методу 2.2.2 відпал здійснювався у тих самих залізних тиглях, в яких виготовляли сплави. У випадку методу 2.2.3 відпал здійснювався у танталових тиглях, поміщених в кварцові ампули з наступним відкачуванням з них повітря і запаюванням.

2.4. Рентгенівський фазовий аналіз

Рентгенівський фазовий аналіз був основним засобом для встановлення фазових рівноваг у подвійних та потрійних системах. Для цього аналізу отримували порошки сплавів двома способами, залежно від властивостей самого матеріалу сплаву: крихкі сплави розтирали в агатових ступках агатовим пестиком, а з пластичних сплавів порошок отримували за допомогою алмазного надфілю. З отриманих порошків дифрактограми отримували на різних дифрактометрах: SIEMENS-500 (CoK α -випромінювання, порошок наносився на алюмінієву кювету у вигляді пасти, отриманої його змішуванням з індеферентною олією), ДРОН-2,0М (FeK α -випромінювання, порошок наносився на кварцову кювету у вигляді пасти, отриманої його змішуванням з індеферентною олією) та STOE STADI P (MoK α -випромінювання, порошки в рукавичному боксі з аргоновою атмосферою поміщались в скляні капіляри фірми Heildelberg діаметром від 0,3 до 0,5 мм, в залежності від ступеню дисперсності порошку, і зйомка дифрактограм відбувалась в режимі Дебая-Шерера). Отримані дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами для чистих компонентів, бінарних та тернарних сполук, які отримували за допомогою програми POWDER CELL-2.3 [340] і накладали їх безпосередньо на експериментальну дифрактограму можливостями самої програми.

2.5. Уточнення кристалічної структури сполук методом порошку

Для визначення та уточнення кристалічної структури фаз за методом порошку використовувалися дифрактограми, отримані на тих самих дифрактометрах, що були описані в розділі 2.3, з тою різницею, що змінювався режим отримання дифрактограм: збільшувався інтервал кутів 2θ , зменшувався крок зйомки та збільшувався час експозиції. Таким чином, враховуючи перераховані чинники, якість дифрактограм покращувалась що дозволяло проводити визначення та уточнення кристалічної структури. Для запобігання неточностей визначення кутів 2θ перед серіями pomірів проводили калібрування дифрактометрів за допомогою стандарту, яким був порошок кремнію. Для розрахунку та уточнення параметрів елементарних комірок фаз за порошковими дифрактограмами використовували програму LATCON [341], для індексування дифрактограм використовували програми TREOR [342] та DICVOL04 [343]. Уточнення кристалічної структури фаз проводили методом Рітвельда [344] за допомогою програми FullProf [345] з сервісною оболонкою WinPlotr.

2.6. *In situ* високотемпературна порошкова дифракція

Для визначення температури фазових переходів та фіксації зміни кристалічної структури проводили рентгенівські дослідження *in situ*. Порошок, попередньо отриманий в рукавичному боксі в атмосфері аргону, засипали в капіляр діаметром 0,3 мм, який за допомогою полум'я герметично закривали і поміщали у відкритий кварцовий капіляр діаметром 1 мм, який вставляли в середину печі, яка є аксесуаром порошкового дифрактометра STOE STADI P. Нагрівання здійснювали за допомогою оточуючого графітового стрижня до температури 300°C. Як нагрівання, так і охолодження проводили з різними кроками температур, залежно від експерименту, відповідний час експозиції рентгенівського випромінювання становив 10 хв при кожній температурі після 1 хв витримки.

2.7. Визначення кристалічної структури сполук методом монокристалу

У випадку, коли можна було отримати монокристали, визначення та уточнення кристалічної структури сполук проводили рентгеноструктурним методом монокристалу. Відбір монокристалів здійснювався під оптичним мікроскопом за допомогою скальпелю та препаративної голки. Масиви дифракційних даних отримували на монокристалічних дифрактометрах KM-4 з CCD детектором (MoK α -випромінювання), DARCH-1 (MoK α -випромінювання), Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE (MoK α -випромінювання) та Bruker Карра APEXII з CCD детектором (MoK α -випромінювання),

В процесі зйомки застосовували комбіновану емпіричну корекцію поглинання з масштабуванням фреймів за допомогою команди SCALE3 ABSPACK з пакету програми CrysalisRed [346].

Кристалічну структуру розв'язували прямими методами та уточнювали за допомогою пакету програм SHELX-97 [347] та новішими версіями комплексу SHELX, зокрема початковий набір параметрів отримували автоматичною інтерпретацією прямих методів за допомогою SHELXS, надалі структурну модель уточнювали за допомогою SHELXL [348].

Фінальна візуалізація кристалічної структури сполук та кристалохімічний аналіз здійснювався за допомогою пакету програм DIAMOND [349].

2.8. Розрахунок електронної структури

Квантово-механічні розрахунки електронної структури проводили за допомогою пакету програм на основі методу “tight-binding linear muffin-tin orbital method in the atomic spheres approximation” (TB-LMTO-ASA), який дає можливість якісно та кількісно оцінити функцію електронної локалізації (ELF) [350-352]. Обмін та кореляцію інтерпретували в наближенні локальної густини [353]. Усі малюнки та графіки, що стосуються розрахунків електронної структури, були створені за допомогою wxDragon [354].

За даними значень функції електронної локалізації визначали електронну густину в площині чи в просторі і на її основі можна було пояснити тип хімічного зв'язку у відповідних сполуках. Також за методом ТВ-LMTO-ASA обчислювали повну і парціальні густини станів (DOS) та розраховували заселеність Гамільтоніана кристалічних орбіталей (COHP) й інтегральну заселеність Гамільтоніана кристалічних орбіталей ($-i$ COHP). За цими кількісними даними можна оцінити міцність зв'язку між різними типами атомів.

2.9. Електрохімічні дослідження сплавів

Електродні матеріали приготували подрібненням в агатовій ступці з агатовим пестиком порошків сплавів – 80 мас. % (діє як активний матеріал), 10 мас. % сажі (електронопровідна добавка) і 10 мас. % полівініліден фториду, PVDF (зв'язуюча добавка). Отриману суміш пресували на сітку з нержавіючої сталі (приблизно 5 мг, діаметр 11 мм). Електрохімічні характеристики отримували в двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії “Swagelok-cell” з різними електролітами: 1 М LiPF_6 у суміші 1:1 етиленкарбонату (EC) і диметилкарбонату (DMC), 1 М LiPF_6 у суміші 1:2 EC і DMC, 0,7 М літій біс(оксалато)борат (LiBOB) у суміші 1:1 EC і етилметилкарбонату (EMC). Дослідження сплавів проводили як у напівелементах (як анод використовувався металевий літій), так і в повноцінних літій-іонних комірках (катод V_2O_5). Після електрохімічного циклу електродні суміші кілька разів промивали DMC для видалення залишків LiPF_6 або LiBOB , відповідно, і сушили під вакуумом.

2.10. Електрохімічне літіювання-делітіювання сплавів

Електрохімічне літіювання проводили в двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ) “Swagelok-cell”. Літій кобальтат LiCoO_2 зі шаруватою структурою типу NaFeO_2 , змочений електролітом (1 М розчин літій гексафлюорофосфату $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші апротонних розчинників етиленкарбонату та диметилкарбонату у співвідношенні 1:1), виконував роль

катодного матеріалу (за процесів розряду). Досліджувані сплави (масою ~0,1 г) виконували роль аноду (за процесів розряду), для цього, їх подрібнювали, перетирали в порошок, змочували електролітом та спресовували в таблетки. Катодний і анодний простори були розділені сепаратором із пресованої целюлози товщиною 1–1,5 мм, змоченим електролітом. Процес дослідження починали з розряду. Процес заряджання складеного прототипу акумулятора проводили за густин струмів $0,5 \text{ mA/cm}^2$, розряджання – за $0,2 \text{ mA/cm}^2$ протягом 50 циклів. Усі електрохімічні дослідження проводили з використанням двоканального гальваностата MTech G410-2 [<http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>]. Після завершення вимірювань електрохімічних характеристик зразки виймали з моделі ХДЕЕ, змішували з індиферентним маслом та якнайшвидше отримували рентгенівський масив даних.

2.11. Диференційна скануюча калориметрія

Термічний аналіз DSC-TG-DTG проводили за допомогою одночасного термічного аналізатора NETZSCH STA-449. Зразки масою приблизно 0,030 г нагрівали в корундових тиглях. Нагрівання проводили в статичних умовах в атмосфері аргону в діапазоні 30–600°C зі швидкістю підвищення температури $5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ із забезпеченням точності вимірювання температури $0,5^\circ\text{C}$.

2.12. Отримання спектрів оптичного відбиття

Спектри оптичного відбиття вимірювали в діапазоні від 200 нм (6,2 eV) до 1500 нм (0,83 eV) на спектрофотометрі Agilent Cary 5000 UV-vis-NIR, обладнаному додатковим відбиваючим пристосуванням. Спектри, отримані для сплавів порівнювалися зі спектрами золота високої чистоти (99,999%, Materion). Для нормалізації спектрів як 100% стандарт відбиття використовували ущільнені гранули політетрафторетилену або барій сульфату. Зі спектрів оптичного відбиття отримували координати кольоровості в колірному просторі CIE 1931 (зі стандартним джерелом світла E) [355].

РОЗДІЛ 3. ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ

3.1. Подвійні системи

3.1.1. Система Li-Ag

Під час рентгенофазового аналізу дифрактограм сплавів потрібної системи Li-Ag-In з області, близької до існування бінарної сполуки LiAg були виявлені піки неідентифікованої фази, натомість на дифрактограмах був відсутній комплект піків, який мав відповідати сполуці LiAg, яка кристалізується у структурному типі CsCl. Для спроби пояснення цього феномену було проведене детальне дослідження бінарної сполуки LiAg [356,357].

Синтезований сплав складу LiAg був розтертий в порошок в рукавичному боксі в атмосфері аргону і поміщений в капіляр, діаметром 0,3 мм. Порошкові дифрактограми отримували на дифрактометрі STOE STADI P (MoK α -випромінювання) з моменту приготування порошку і далі з інтервалом як представлено в табл. 3.1. Уся низка дифрактограм підтвердила поступове перетворення кубічної фази зі структурою CsCl в іншу структуру, яка кристалізується в СТ UPb [358] (ПГ $I4_1/amd$, $a = 3,9605(1)$, $c = 8,2825(2)$). Структура тетрагональної фази LiAg була уточнена до $R_1 = 0,0522$ (Табл. Д.2.1 і 3.2). За 25 тижнів було досягнуто повного впорядкування атомів літію та аргентуму у правильних системах точок (ПСТ). Координаційні багатогранники (КБ) Li і Ag є дещо деформованими кубооктаедрами з 4 атомами того ж сорту що й центральний атом і 8 інших атомів, як показано на рис. 3.1. Використовуючи дані про структуру нової поліморфної модифікації сполуки методом Рітвельда були уточнені усі дифрактограми з серії pomірів (табл. 3.1.). На рис. 3.2. приведені спостережені, розраховані та різницеві дифрактограми разом з положеннями брегівських відбить для чотирьох pomірів з табл. 3.1. Динаміку переходу кубічної фази в тетрагональну протягом 140 годин можна простежити за зміною дифрактограм на рис. 3.3.

Табл 3.1 Результати уточнення дифрактограм сплаву складу LiAg методом Рітвельда за умов навколишнього середовища кожні 90 хвилин (8 pomірів), після 1 тижня зберігання, після 25 тижнів зберігання, після кількатижневого зберігання в умовах навколишнього середовища з наступним відпалом протягом 12 годин за температури 100 °С, швидко охолоджений знятий на дифрактометрі

Фази присутні у зразках: 1 – тетрагональна модифікація LiAg, 2 – кубічна модифікація LiAg, 3 – твердий розчин Li в Ag, 4 – фаза Li₉Ag₄

Код зразка	Час до поміру	Фази	Загальне співвідн. фаз	Співвідн. полімофн. модифікацій фази LiAg	Ступінь упорядкованості в ПСТ	V, Å ³
LiAg_1	2,75 год	1	17,9(1,1)	20,7(1,3)%	73,4(8)%	130,73(4)
		2	68,3(1,1)	79,3(1,3)%	98,5(1)%	31,974(1)
		3	11,8(1,0)			66,136(9)
		4	2,0(0,1)			879,5(2)
LiAg_2	4,25 год	1	16,5(8)%	19,3(0,9)%	80,3(6)%	130,61(2)
		2	69,0(9)%	80,7(1,0)%	98,7(1)%	31,965(1)
		3	11,9(7)%			66,022(8)
		4	2,6(2)%			881,5(2)
LiAg_3	5,75 год	1	18,3(4)%	22,4(5)%	90,7(4)%	130,35(1)
		2	63,6(7)%	77,6(8)%	98,8(2)%	31,963(1)
		3	15,2(6)%			65,883(10)
		4	2,9(1)%			879,4(1)
LiAg_4	7,25 год	1	34,5(5)%	41,4(6)%	95,1(2)%	130,25(1)
		2	49,0(5)%	58,6(6)%	98,8(2)%	31,960(1)
		3	14,0(5)%			65,809(9)
		4	2,5(1)%			879,7(1)
LiAg_5	8,75 год	1	53,4(7)%	62,7(8)%	96,1(2)%	130,21(1)
		2	31,8(4)%	37,3(4)%		31,949(1)
		3	11,9(6)%			65,745(11)
		4	2,8(2)%			878,8(2)

LiAg_6	10,25 год	1	64,6(8)%	73,8(9)%	96,6(2)%	130,23(1)
		2	23,0(4)%	26,2(4)%	98,4(3)%	31,959(1)
		3	10,2(5)%			65,731(12)
		4	2,2(2)%			878,7(2)
LiAg_7	11,75 год	1	70,1(8)%	79,7(9)%	96,9(2)%	130,238(0)
		2	17,9(3)%	20,3(4)%	97,1(4)%	31,957(1)
		3	9,6(5)%			65,700(13)
		4	2,3(2)%			880,3(2)
LiAg_8	13,25 год	1	75,4(8)%	84,4(9)%	96,9(2)%	130,231(4)
		2	13,9(3)%	15,6(3)%	96,7(5)%	31,946(1)
		3	9,2(5)%			65,692(14)
		4	1,5(2)%			878,9(3)
LiAg_1т	1 тиждень	1	87,8(1,1)%	96,5(1,2)%	96,3(0,1)%	130,433(4)
		2	3,2(0,2)%	3,5(0,2)%	95,0(1,7)%	31,951(6)
		3	9,0(0,5)%			66,659(7)
LiAg_25т	25 тижнів	1	100%	100%	100%	129,921(7)
LiAg_відп	Після відпалу	1	32,1(5)%	32,1%	94,0(3)%	130,37(1)
		2	67,9(8)%	67,9%	99,6(2)%	31,905(1)

Табл 3.2. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B \times 10^{-2}$, нм ²
Ag	4a	0	0	0	0,38(4)
Li	4b	0	0	1/2	2

Додатково до вищеописаних кількісних досліджень також були проведені деякі якісні: зразок порошку LiAg, який зберігався протягом кількох тижнів (таким чином, майже повністю перетворений на тетрагональну структуру), був нагрітий до 240 °С, а потім знову охолоджений. З підвищенням температури тетрагональна фаза безперервно перетворюється на кубічну структуру типу CsCl, що завершується приблизно при 220 °С. Під час охолодження спостерігалася зворотна поведінка.

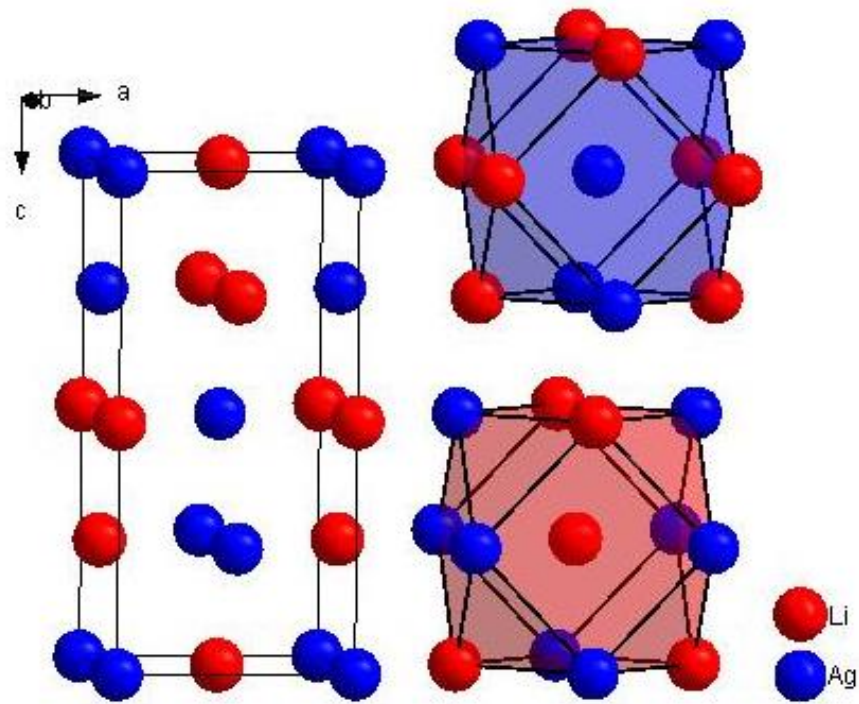


Рис. 3.1. Елементарна комірка та КБ для Li та Ag у тетрагональній модифікації сполуки LiAg

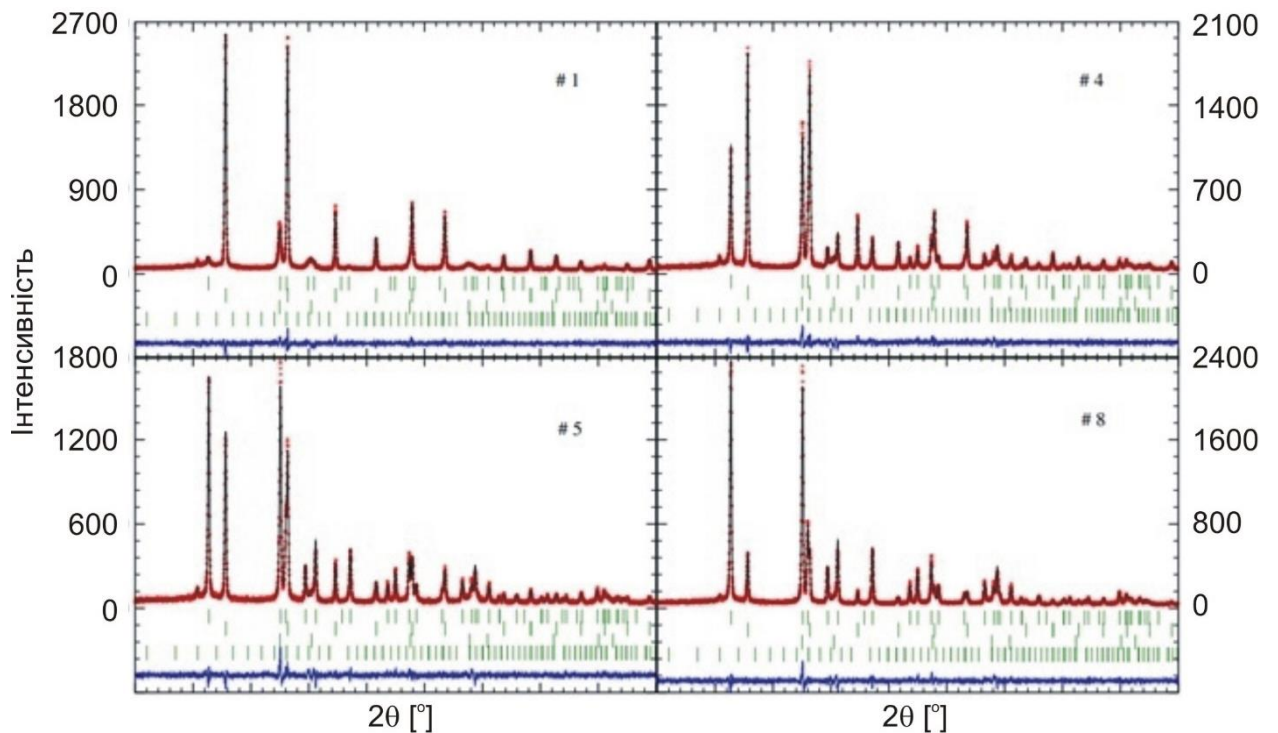


Рис. 3.2. Спостережені, розраховані та різницеві дифрактограми разом з положеннями брегівських відбить 1-го, 4-го, 5-го та 8-го наборів даних, виміряних послідовно для LiAg. Вертикальні лінії відносяться до брегівських відбить від фаз 1, 2, 3 і 4 зверху вниз, згідно переліку у табл. 3.1

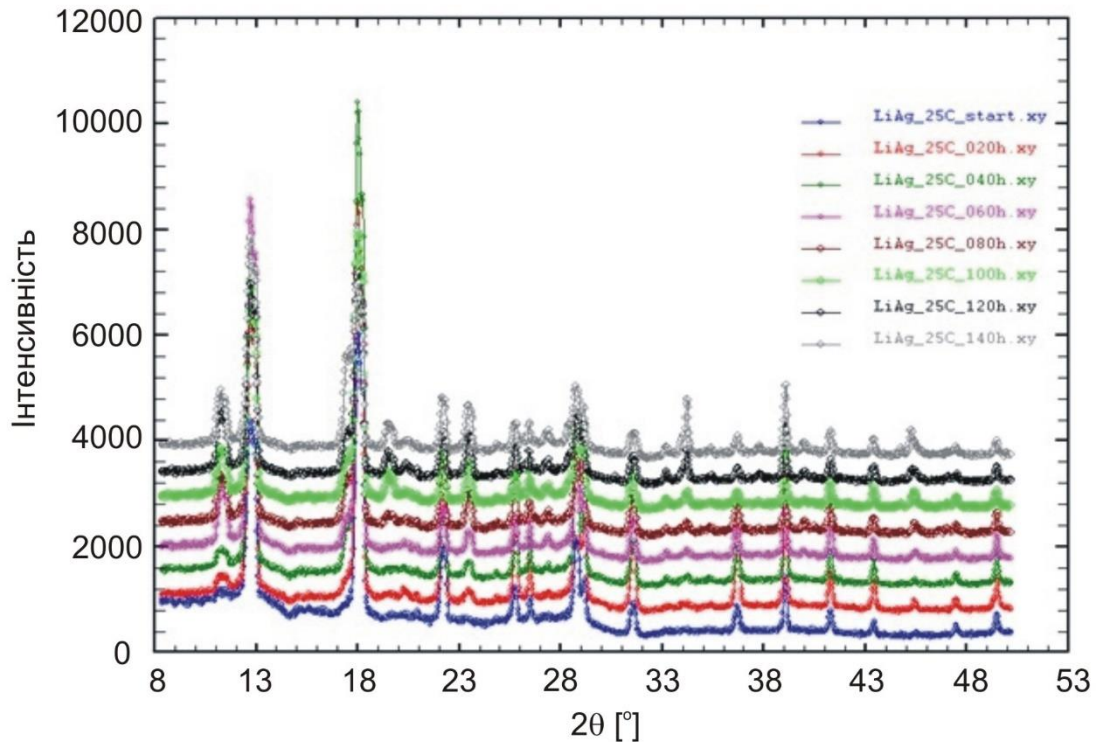


Рис. 3.3. Зворотний перехід від кубічної до тетрагональної фази в сплаві LiAg за температури 25°C протягом 140 годин

Інші сплави з вмістом літію 45, 48, 52 і 55%, відповідно, також були досліджені на предмет фазового переходу. Загальний якісний висновок полягає в тому, що нижчий вміст літію сприяє існуванню тетрагональної фази. На рис. 3.4 представлено динаміку зміни кубічної фази на тетрагональну в сплавах складу $\text{Li}_{48}\text{Ag}_{52}$ та $\text{Li}_{52}\text{Ag}_{48}$.

Було проведено експеримент *in situ* високотемпературної порошкової дифракції і отримано дифрактограми зі сплаву складу LiAg в діапазонах температур 30-240°C з кроком 30°C, а потім повторно провели детальніше дослідження в інтервалах температур 90-120°C та 180-210°C з кроком 5°C з метою встановити температуру фазових переходів (рис. 3.5).

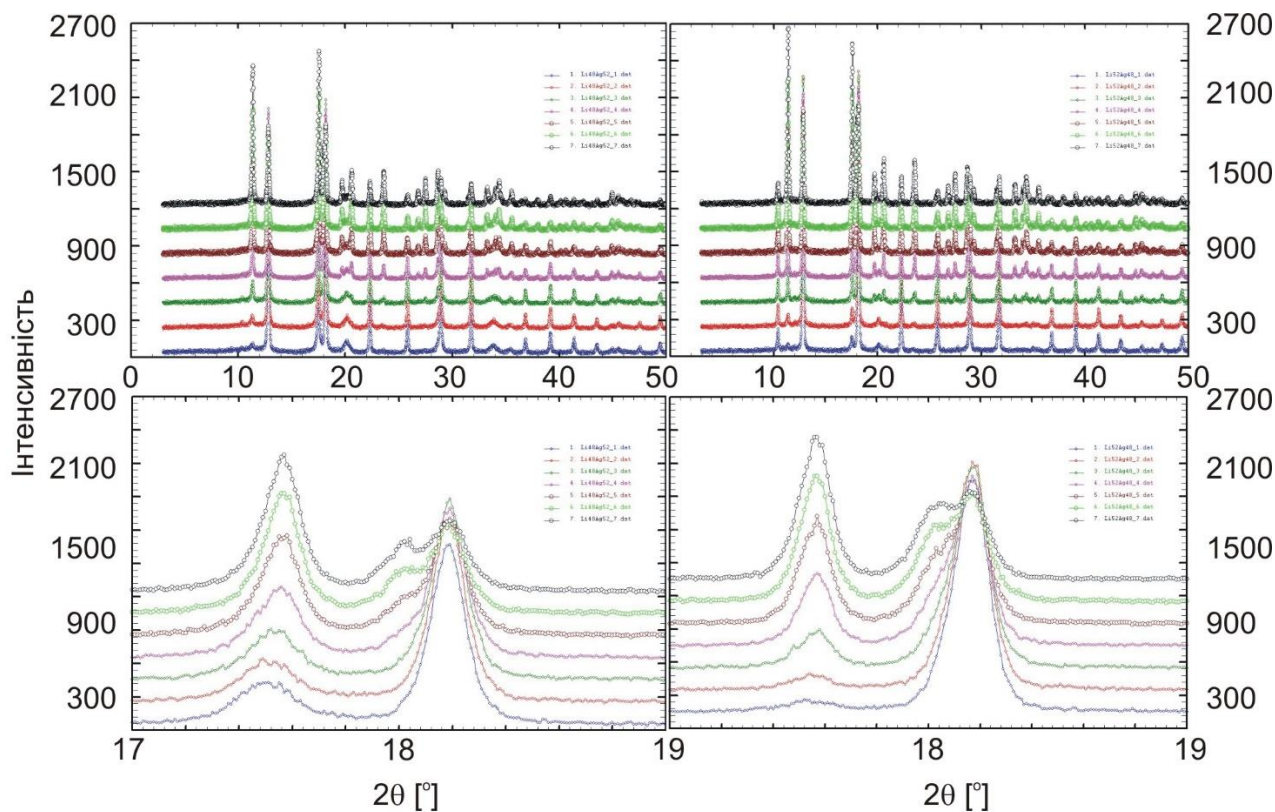


Рис. 3.4 Динаміка зміни кубічної фази на тетрагональну в сплавах складу $\text{Li}_{48}\text{Ag}_{52}$ (а) та $\text{Li}_{52}\text{Ag}_{48}$ (б)

Деталі рівноважної фазової діаграми навколо складу LiAg залишаються досить складними та потребують ретельного кількісного дослідження. За допомогою щойно описаних якісних досліджень поки що неможливо вирішити, чи є описаний фазовий перехід конгруентним чи неконгруентним. Як результат, запропоновано уточнення до діаграми стану подвійної системи Li-Ag (рис. 3.6), сама перша версія якої була запропонована в [359].

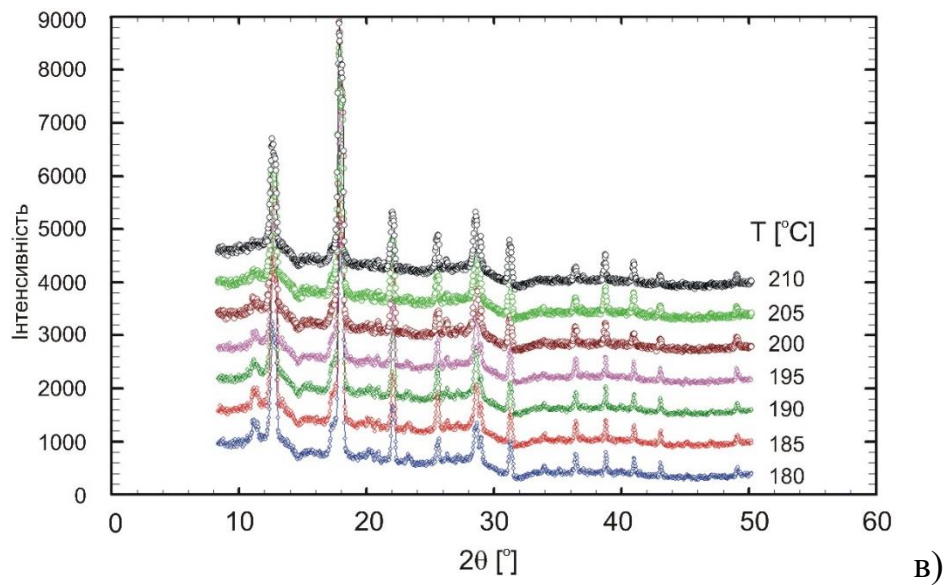
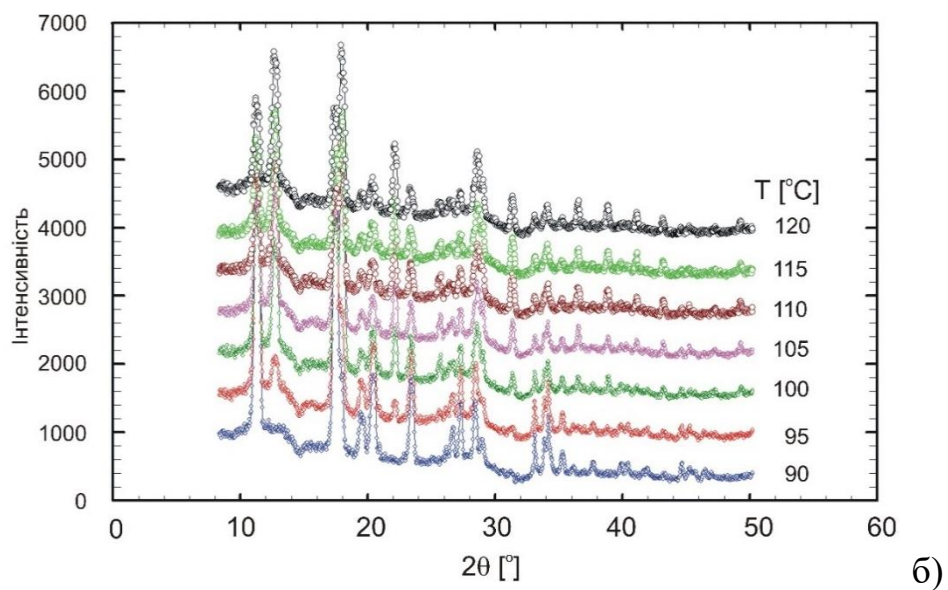
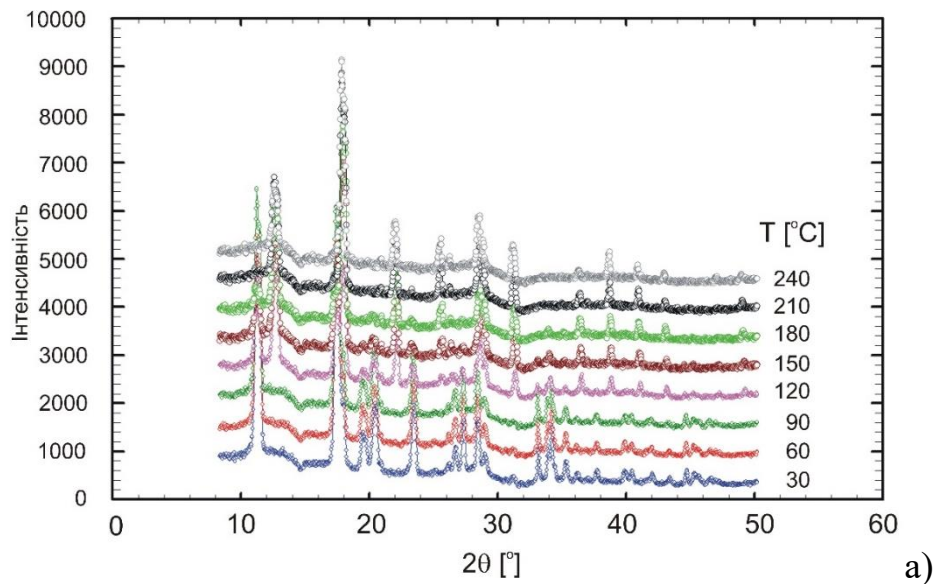


Рис. 3.5. Спостережувані дифрактограми зі сплаву складу LiAg в діапазонах температур 30-240°C з кроком 30°C (а), 90-120°C з кроком 5°C (б), та 180-210°C з кроком 5°C (в)

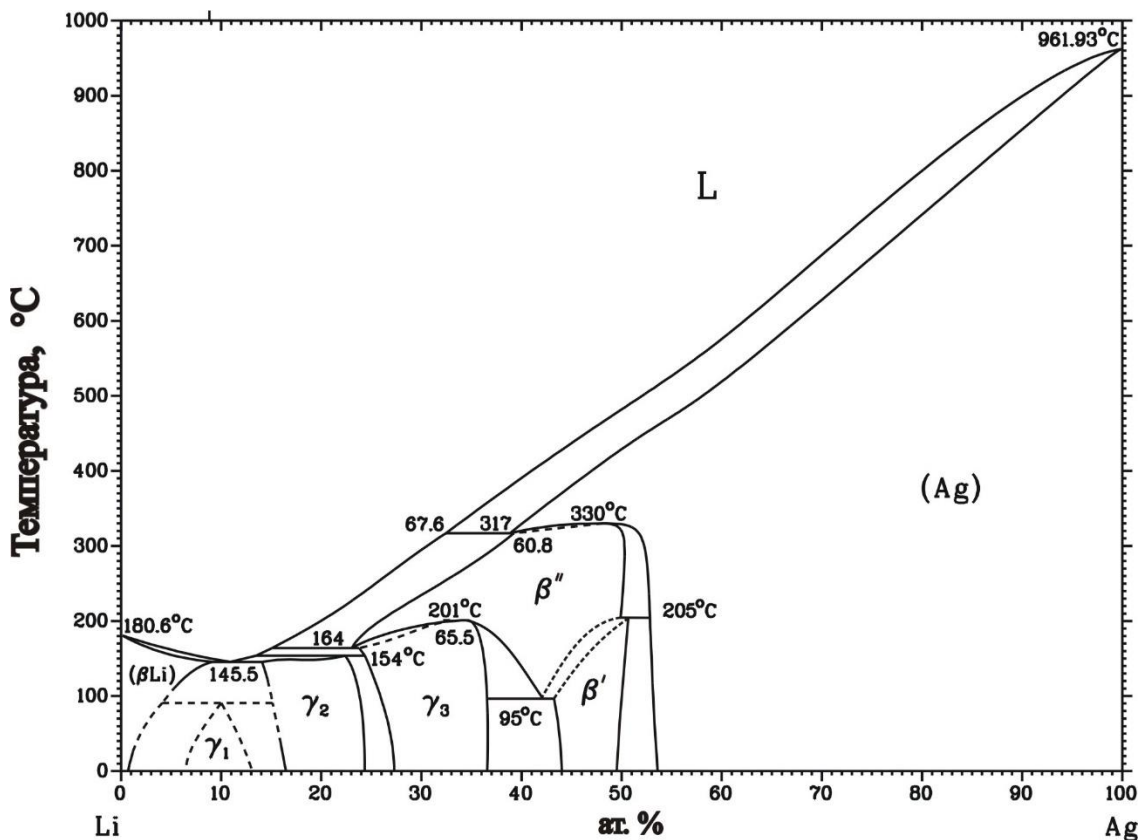


Рис. 3.6. Оновлена діаграма системи Li-Ag

3.1.2. Система Li-Sb

За температури відпалу 200 °C в системі Li-Sb підтверджено існування бінарних сполук Li_3Sb і Li_2Sb [360]. За результатами дослідження з'ясовано, що вони не розчиняють третього компонента. Ми не уточнювали структури бінарної сполуки Li_2Sb , оскільки це зроблено методом монокристалу [128].

На дифрактограмі, знятій з невідпаленого сплаву складу Li_3Sb , вдалося зафіксувати високотемпературну гексагональну модифікацію цієї сполуки. Структура $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ була повністю підтверджена рентгеноструктурним аналізом (метод порошку): дифрактометр STOE STADI P (MoK α -випромінювання), СТ Na_3As , $a = 4,6884(7) \text{ \AA}$, $c = 8,3258(1) \text{ \AA}$, $R_B = 0,0615$, $R_F = 0,0427$.

Кристалічну структуру сполуки $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$, для якої були опубліковані лише параметри елементарної комірки та запропонований структурний тип ми уточнили методом порошку за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{55}\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{25}$ на дифрактометрі STOE STADI P (MoK α -випромінювання). Окрім серії піків основної фази Li_2CuSb (СТ CuHg_2Ti , ПГ $F\text{-}43m$), дифрактограма

містила комплект піків іншої фази. Його індексування за допомогою програми TREOR-90 вказало на сполуку кубічної сингонії з параметром комірки $a = 6,574(2)$ Å, що відповідає кубічній модифікації бінарної сполуки Li_3Sb . Для уточнення структури бінарної сполуки ми використали модель СТ BiF_3 (ПГ $Fm-3m$). Остаточно структуру $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ уточнено методом Рітвельда до значення чинників розбіжності $R_B = 0,0435$, $R_F = 0,0299$ ($a = 6,5709(1)$ нм; вміст фази 14,76(2) мас. %, рис. Д.3.1). Координати атомів та ізотропні теплові коливання для кубічної модифікації сполуки Li_3Sb наведені в табл. 3.3. У структурі сполуки $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ всі атоми (літій та стибій) мають координаційні числа (КЧ) 14, КБ – ромбододекаедр (рис. 3.7).

Ми не наводили уточненого варіанту діаграми стану подвійної системи Li-Sb , оскільки на сьогоднішній день ми ще не проводили ані експерименту з диференціальної скануючої калориметрії, ані *in situ* високотемпературної порошкової дифракції. Цілком можливим є варіант, що кубічна модифікація фази $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ стабілізується наявністю атомів купруму.

Табл 3.3. Координати та загальні ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки Li_3Sb (кубічна модифікація)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Sb	4a	0	0	0	0,93(7)
Li1	4b	1/2	1/2	1/2	2*
Li2	8c	1/4	1/4	1/4	2*

*Значення теплового параметру не уточнялось

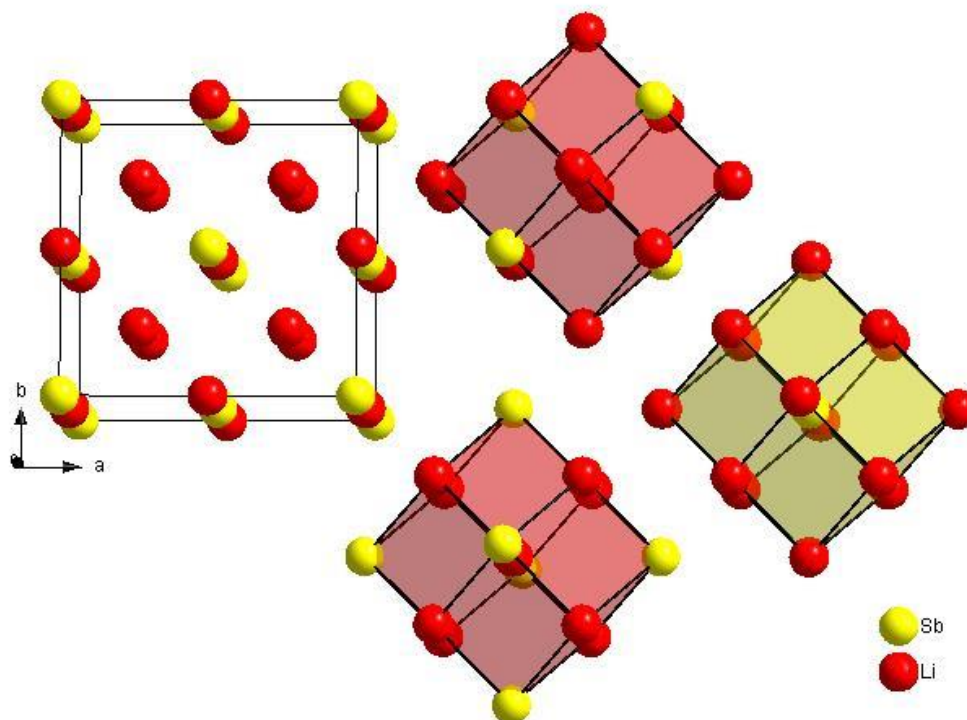


Рис. 3.7. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів у структурі Li_3Sb (кубічна модифікація)

3.1.3. Система Li-Vi

До діаграми стану цієї подвійної системи було внесено найбільші та найповніші зміни порівняно з рис. 1.6. на основі нових даних з рентгенофазового та рентгеноструктурного (метод порошку) аналізу та диференціальної скануючої калориметрії [361]. Новий варіант діаграми стану системи Li-Vi наведено на рис. 3.8.

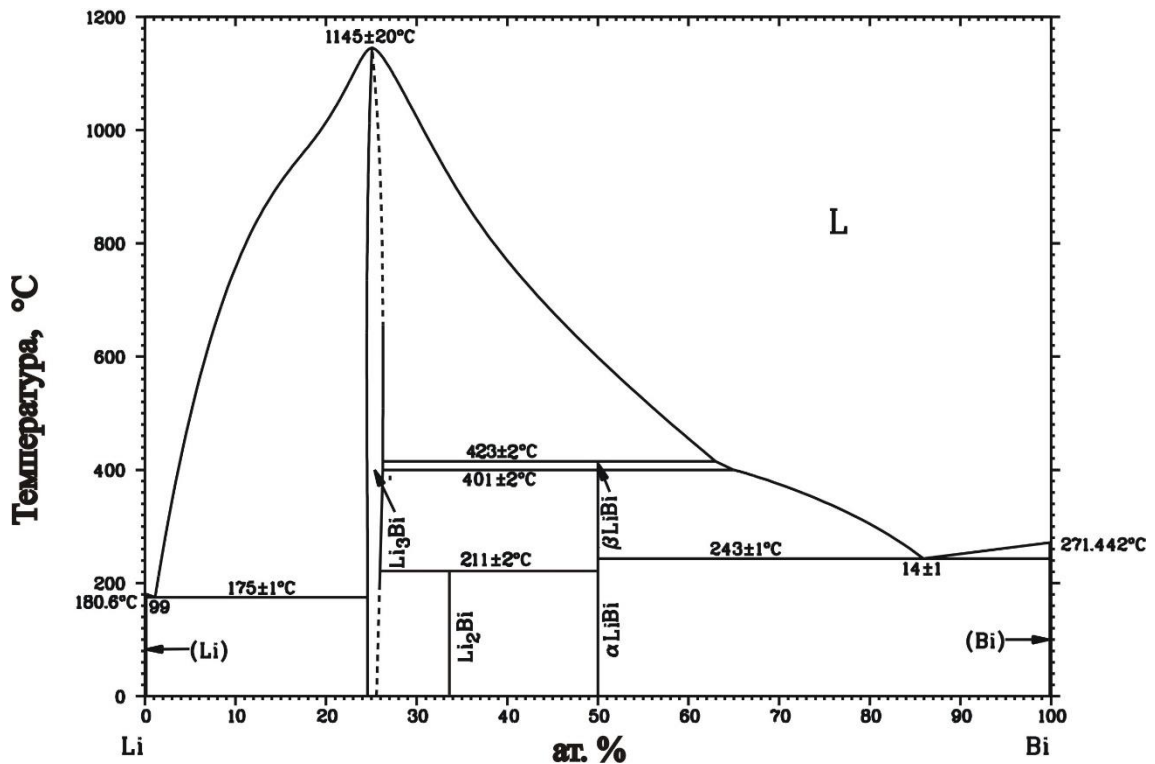


Рис. 3.8. Уточнена фазова діаграма системи Li-Bi

В цій системі виявлено існування нової бінарної сполуки Li_2Bi , для якої визначено структуру рентгенівською дифракцією монокристалу (табл. Д.2.2), яка кристалізується в СТ Mg_2Ga (ПГ $P-6_2c$, hP18, $a = 8,0712(4) \text{ \AA}$, $c = 6,8352(3) \text{ \AA}$).

Для трьох сплавів складу $\text{Li}_{75}\text{Bi}_{25}$, $\text{Li}_{50}\text{Bi}_{50}$ та $\text{Li}_{66,7}\text{Bi}_{33,3}$ за результатами диференціальної скануючої калориметрії, рентгенівського дифракційного аналізу та полуменевої фотометрії двохкомпонентних сплавів отримано дані, які підсумовано в табл. 3.4 та 3.5.

Литий сплав $\text{Li}_{75}\text{Bi}_{25}$ є однофазним, СТ BiF_3 . У литому сплаві $\text{Li}_{50}\text{Bi}_{50}$ основною фазою є LiBi (СТ AuCu) та дві додаткові фази Li_2Bi та Li_3Bi , вміст яких значно зменшився після відпалу. Навіть після відпалу сплав $\text{Li}_{66,7}\text{Bi}_{33,3}$ був трифазним, а вміст основної гексагональної фази Li_2Bi становив менше 50%. Це можна пояснити відносно повільним процесом фазоутворення за температури відпалу (200°C). Наявність гексагональної фази Li_2Bi в литих та відпалених сплавах свідчить про те, що це стабільна фаза на відміну від результатів авторів [362], які спостерігали цю сполуку в тонких плівках сплавів Li-Bi як метастабільну фазу.

Табл 3.4. Номінальний склад, дані рентгенофазового аналізу та полуменевої фотометрії для литих і відпалених при 200 °С сплавів

Номінальний склад	Литі сплави		Відпалені сплави	
	Склад сплаву за полуменевою фотометрією (ат.%)	Склад сплаву за рентгенофазовим аналізом (ат.%)	Склад сплаву за полуменевою фотометрією (ат.%)	Склад сплаву за рентгенофазовим аналізом (ат.%)
Li ₇₅ Bi ₂₅	Li _{75,3} Bi _{24,7}	Li ₃ Bi (100)	Li _{74,3} Bi _{25,7}	Li ₃ Bi (100)
Li _{66,7} Bi _{33,3}	Li _{68,7} Bi _{31,3}	Li ₂ Bi (18) LiBi (34) Li ₃ Bi (48)	Li _{68,1} Bi _{31,9}	Li ₂ Bi (47) LiBi (32) Li ₃ Bi (21)
Li ₅₀ Bi ₅₀	Li _{50,8} Bi _{49,2}	LiBi (82) Li ₂ Bi (7) Li ₃ Bi (11)	Li _{49,6} Bi _{50,4}	LiBi (95) Li ₂ Bi (5)

Порошкові дифрактограми зі сплаву складу Li_{66,7}Bi_{33,3}, отримані послідовно зі збільшенням температури, показують, що гексагональна фаза існує від кімнатної температури до 211 °С (рис. 3.9). Вище цієї температури на дифрактограмах спостерігали лише фази LiBi та Li₃Bi. На рис. 3.10 приведено результати уточнення дифрактограм методом Рітвельда відлитого та відпаленого при 200 °С сплаву складу Li_{66,7}Bi_{33,3}. Диференціальна скануюча калориметрія визначила точну температуру перитектоїдної реакції: 211 °С (рис. 3.11). Для вже відомих фаз Li₃Bi та LiBi підтверджено конгруентну та перитектичну реакції за температур 1145 та 423 °С відповідно, тоді як для LiBi [363] спостерігали дві інваріантні реакції при 415 і 400 °С, пов'язані з перитектичним плавленням LiBi і поліморфним перетворенням α-LiBi в β-LiBi відповідно, тоді як згідно з нашими даними диференціальної скануючої калориметрії ці температури становлять 423 і 401 °С відповідно.

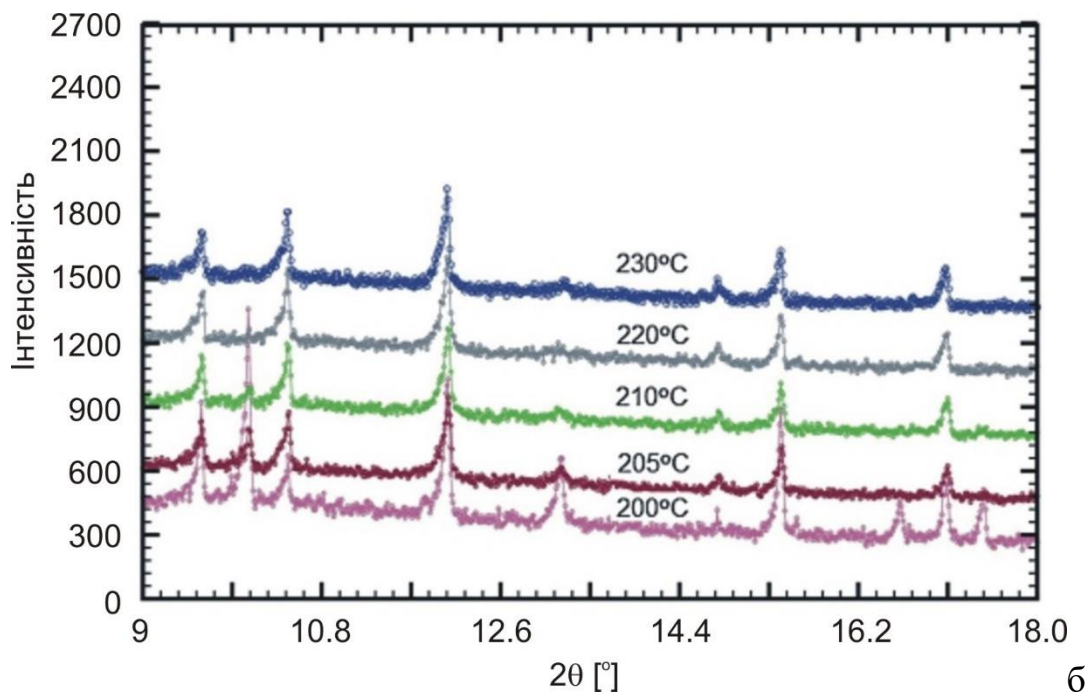
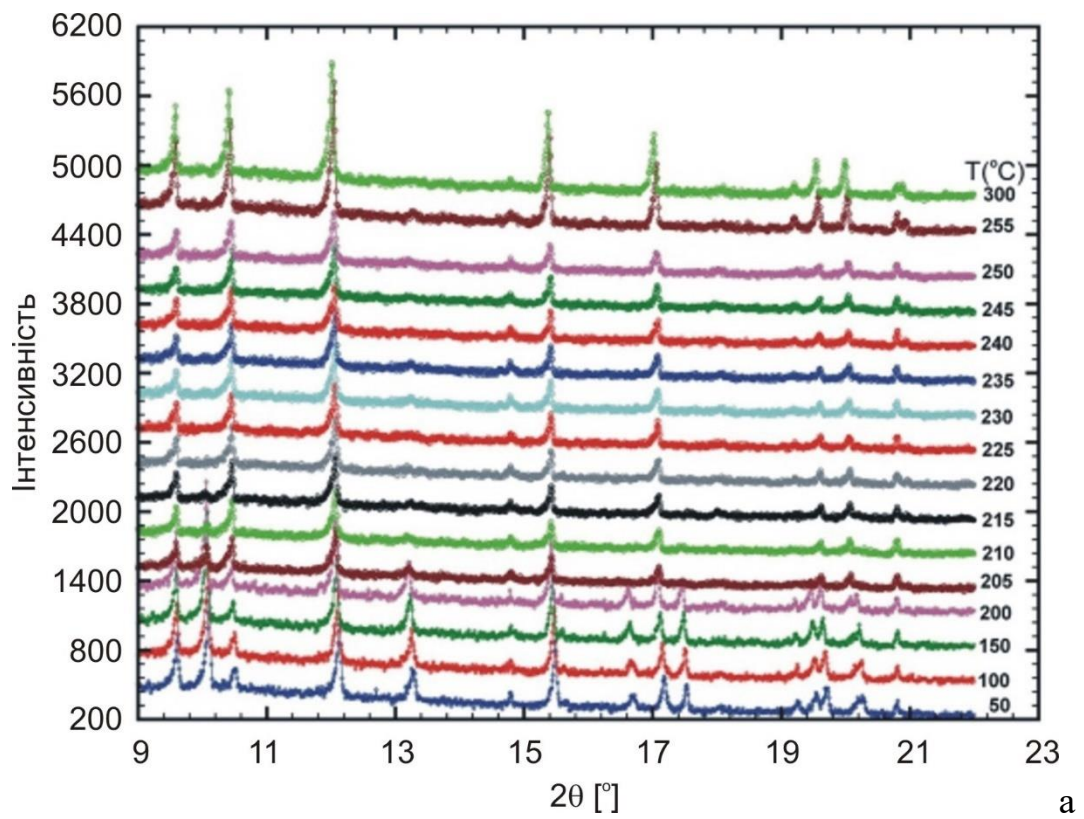


Рис. 3.9. Спостережувані дифрактограми зі сплаву складу $\text{Li}_{66.7}\text{Vi}_{33.3}$ в діапазоні температур 50-300°C (а), вибрані дифрактограми в діапазоні температур 200-230°C (б)

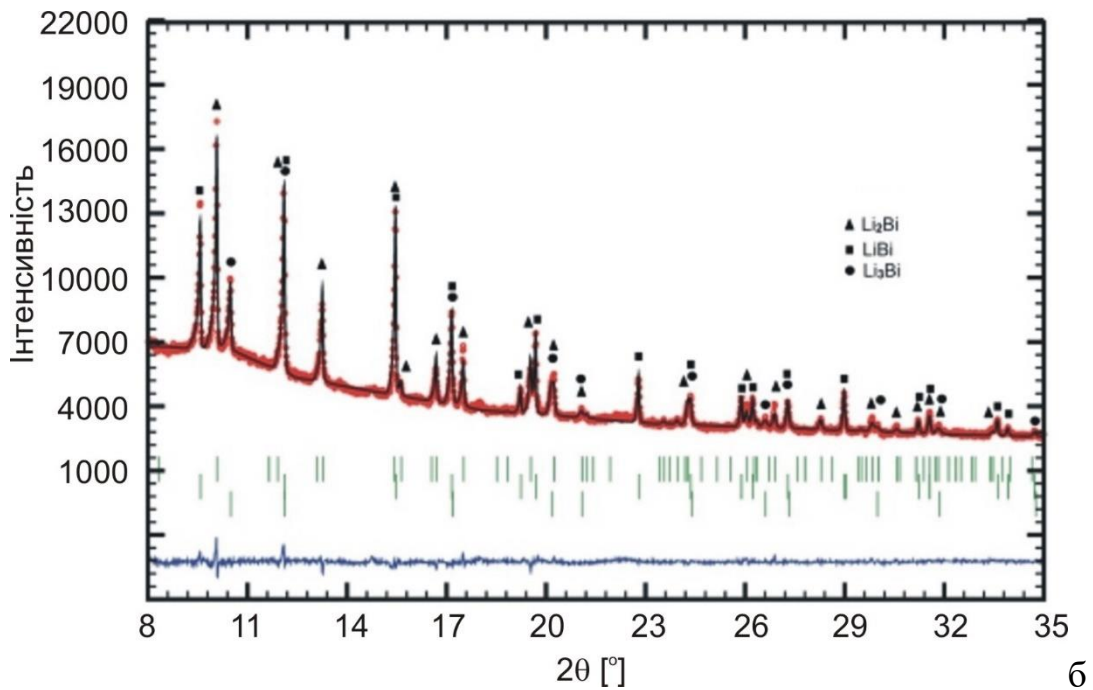
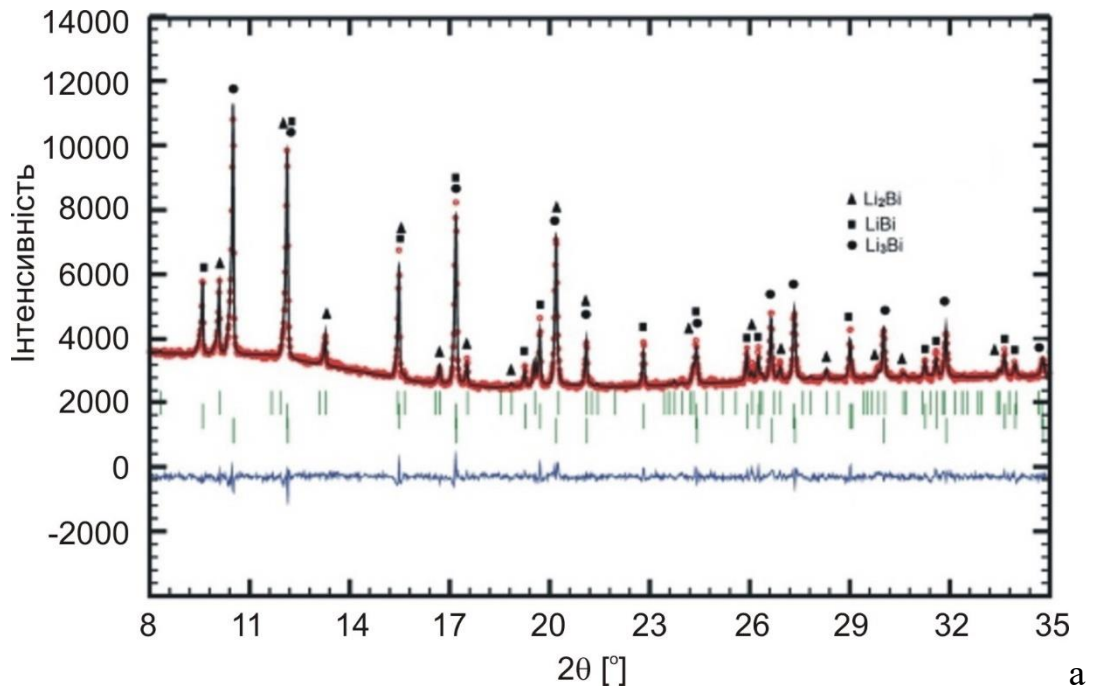


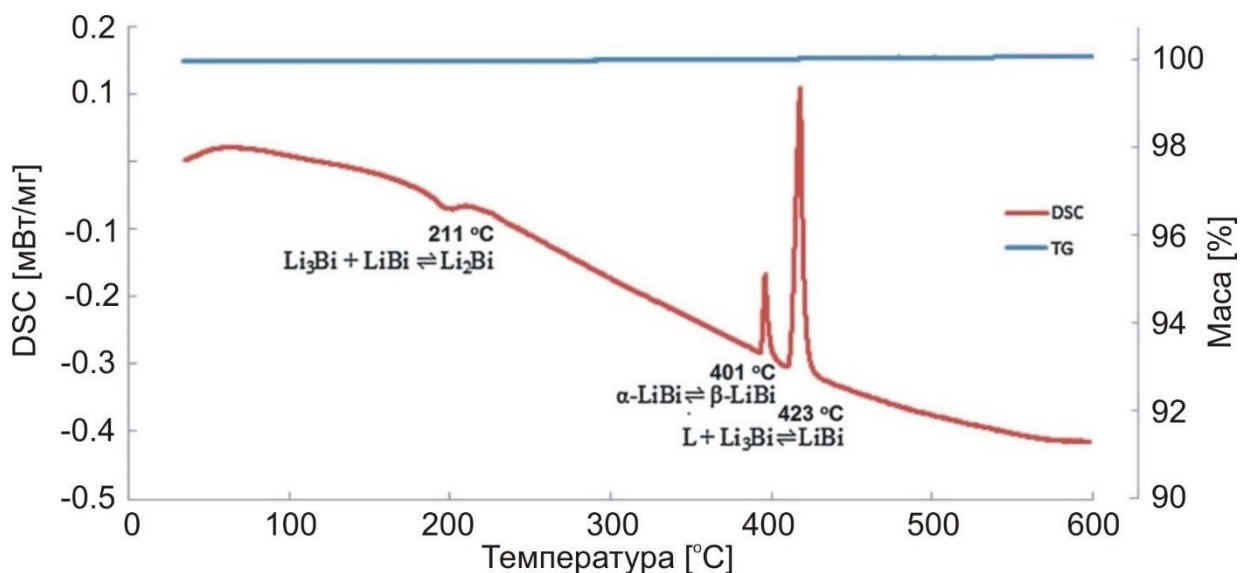
Рис. 3.10 Спостережена, розрахована та різницева порошкові рентгенівські дифрактограми для литого (а) та відпаленого при 200°C (б) сплаву складу $\text{Li}_{66.7}\text{Vb}_{33.3}$. Вертикальні смуги вказують на положення Брегівських відбиттів відповідних фаз. Символи для ідентифікації фази: \blacktriangle – Li_2Vb , \blacksquare – LiVb та \bullet – Li_3Vb

Табл 3.7. Фази в системі Li-Bi

Фаза	СТ	ПГ	Параметри ґратки, Å		Т, °С	Тип реакції
			<i>a</i>	<i>c</i>		
Li	W	<i>Im-3m</i>	3,5130		180,6	Плавлення
Li ₃ Bi	BiF ₃	<i>Fm-3m</i>	6,7063(2) 6,708		1145(10) 1145	Конгруент. L ⇌ Li ₃ Bi
Li ₂ Bi	Mg₂Ga	<i>P-6₂c</i>	8,0712(4)*	6,8352(3)*	211(2)	Перитектоїд. Li ₃ Bi+LiBi ⇌ Li ₂ Bi
α-LiBi	AuCu	<i>P4/mmm</i>	3,36104(3) 3,361	4,24404(6) 4,247	401(2) 400	Поліморфне перетворення α-LiBi ⇌ β-LiBi
β-LiBi					423(2) 415	Перитектич. L+Li ₃ Bi ⇌ β-LiBi
Bi	As	<i>R-3m</i>	4,3532	11,8147	271,4	Плавлення

Жирним шрифтом – власні експериментальні дані

*Монокристалічні дані

Рис. 3.11. Криві DSC і TG для зразка Li₂Bi при охолодженні

3.2. Потрійні системи Li-T-M

3.2.1. Система Li-Zr-Si

Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Zr-Si при 200°C наведено на рис. 3.12. Згідно [364] в системі є область незмішуваності Li-Zr, яка простягається до 10 ат. %Si та чотири тернарні сполуки Li_2ZrSi , LiZrSi , $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$, $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-y}$ ($x = 0,17$, $y = 0,12$) точкового складу (табл. 3.6). Розчинності третього компоненту в бінарних сполуках не виявлено. Додатково встановлено існування бінарної сполуки LiSi .

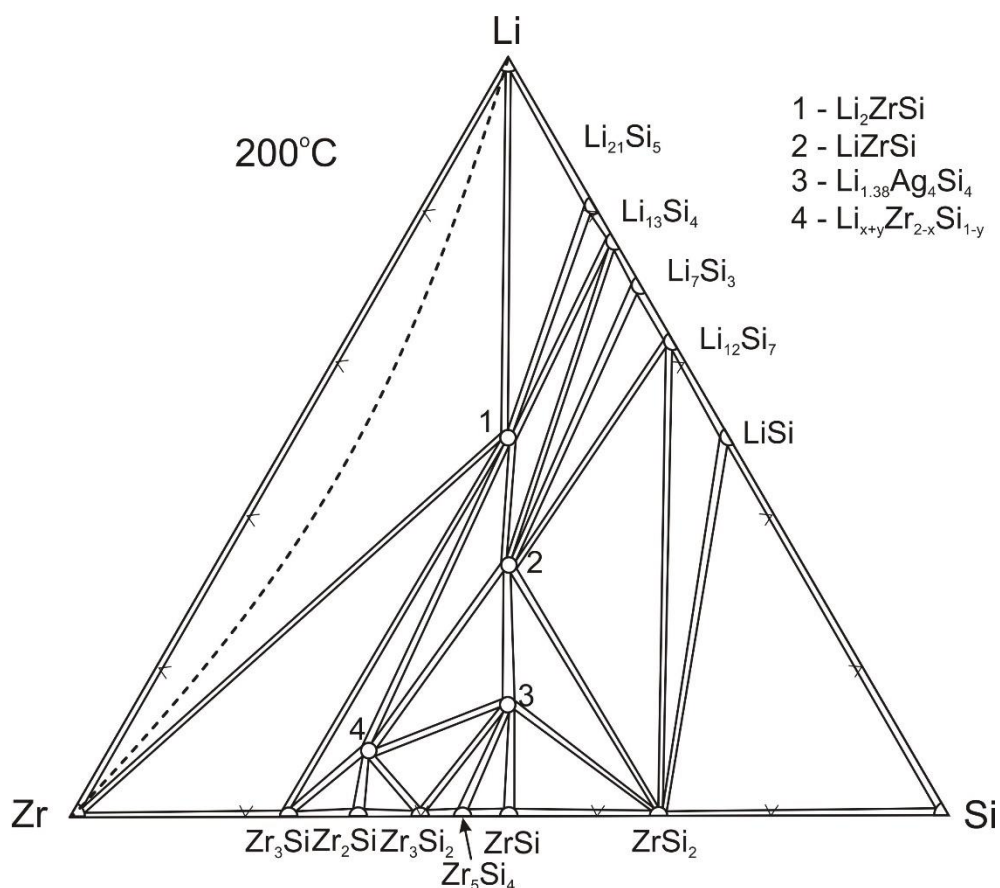


Рис. 3.12. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Zr-Si при 200°C

Табл. 3.6. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Zr-Si

	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Li ₂ ZrSi	Li ₂ ZrSi	P-3 <i>m</i> 1	4,340(2)		17,448(4)
2	LiZrSi	CdI ₂	P-3 <i>m</i> 1	3,239(7)		5,163(9)
3	Li _{1,38} Zr ₄ Si ₄	Li _{1,38} Zr ₄ Si ₄	<i>Cmcm</i>	3,769(1)	9,898(2)	3,757(1)
4	Li _{x+y} Zr _{2-x} Si _{1-y} (<i>x</i> = 0,17, <i>y</i> = 0,12)	АНТИТИП до CaSb ₂	P2 ₁ / <i>m</i>	3,701(1)	3,669(1) <i>β</i> =103,70(3)°	7,581(2)

3.2.2. Система Li-Cu-Al

Для системи Li-Cu-Al побудовано ізотермічний перетин діаграми стану в повному концентраційному інтервалі за температури 200°C рис. 3.13. Детальніше вивчення системи, порівняно з [148,365,366] дозволило встановити відсутність сполуки Li₄₀₈Cu₁₄₄Al₇₈₃ [148], таким чином, в системі утворюється 9 сполук (табл. 3.7). Розчинності третього компоненту в бінарних сполуках не виявлено.

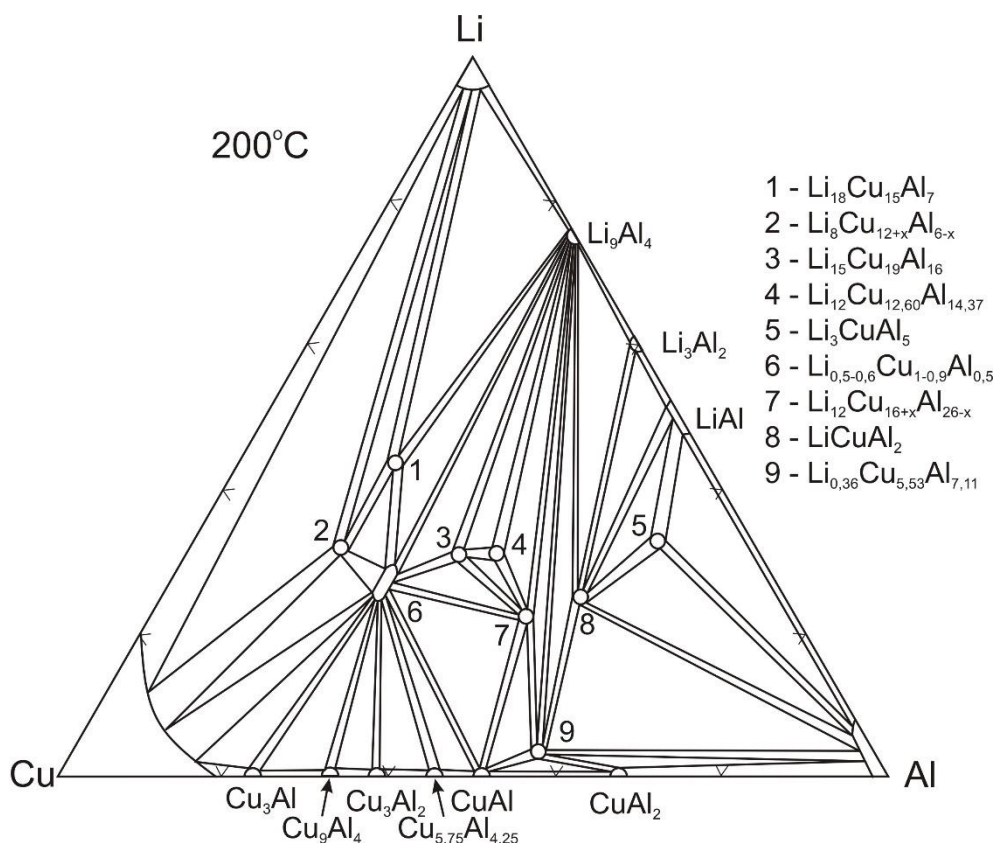


Рис. 3.13. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Cu-Al при 200°C

Табл. 3.7. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Cu-Al

	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1.	Li ₁₈ Cu ₁₅ Al ₇	Li ₁₈ Cu ₁₅ Al ₇	<i>Fmmm</i>	4,9484(1)	8,4367(2)	29,1718(1)
2.	Li ₈ Cu _{12+x} Al _{6-x} (<i>x</i> = 1,16)	Li ₈ Cu _{12+x} Al _{6-x}	<i>P6₃/mmc</i>	4,935(1)		18,380(4)
3.	Li ₁₅ Cu ₁₉ Al ₁₆	Li ₁₅ Cu ₁₉ Al ₁₆	<i>Cmmm</i>	5,079(3)	8,6201(1)	12,933(1)
4.	Li ₁₂ Cu _{12,60} Al _{14,37}	Li ₁₂ Cu _{12,60} Al _{14,37}	<i>R-3m</i>	4,9301(8)		27,561(1)
5.	Li ₃ CuAl ₅	Mg ₃₂ (ZnAl) ₄₉	<i>Im-3</i>	13,914(2)		
6.	Li _{0,5-0,6} Cu _{1-0,9} Al _{0,5}	CsCl	<i>Pm-3m</i>	2,9237(1) ÷ 2,9457(1)		
7.	Li ₁₂ Cu _{16+x} Al _{26-x} (<i>x</i> = 3,2)	Li ₁₂ Cu _{16+x} Al _{26-x}	<i>P4/mbm</i>	12,696(2)		4,982(1)
8.	LiCuAl ₂	LiCuAl ₂	<i>P6/mmm</i>	4,954(3)		9,312(2)
9.	Li _{0,36} Cu _{5,53} Al _{7,11}	Cu ₅ Zn ₈	<i>I-43m</i>	8,6127(2)		

3.2.3. Система Li-Cu-Bi

Побудовано ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Cu-Bi при 200°C [367,368] (рис. 3.14).

Унаслідок фазового аналізу сплавів системи Li-Cu-Bi підтверджено існування двох бінарних сполук: Li₃Bi (СТ BiF₃, ПГ *Fm-3m*, *a* = 6,7063(5) Å) та LiBi (СТ CuAu, ПГ *P4/mmm*, *a* = 3,3570(1) Å, *c* = 4,2383(2) Å) та виявлено існування двох нових фаз: бінарну сполуку Li₂Bi, ізоструктурну до Li₂Sb (СТ Mg₂Ga) [128], та гексагональну модифікацію бінарної сполуки Li₃Bi, ізоструктурну до Li₃Sb (СТ – Na₃As) [360].

Кристалічну структуру граничного складу розчину купруму в бінарній сполуці Li₂Bi, Li_{1,9}Cu_{0,1}Bi, уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу Li₅₀Cu₁₀Bi₄₀ на дифрактометрі STOE STADI P (MoK α -випромінювання). Остаточну структуру фази уточнено до $R_B = 0,010$, $R_F = 0,0802$ (СТ Mg₂Ga, ПГ *P-6₂c*, *a* = 8,061(1) Å, *c* = 6,822(1) Å).

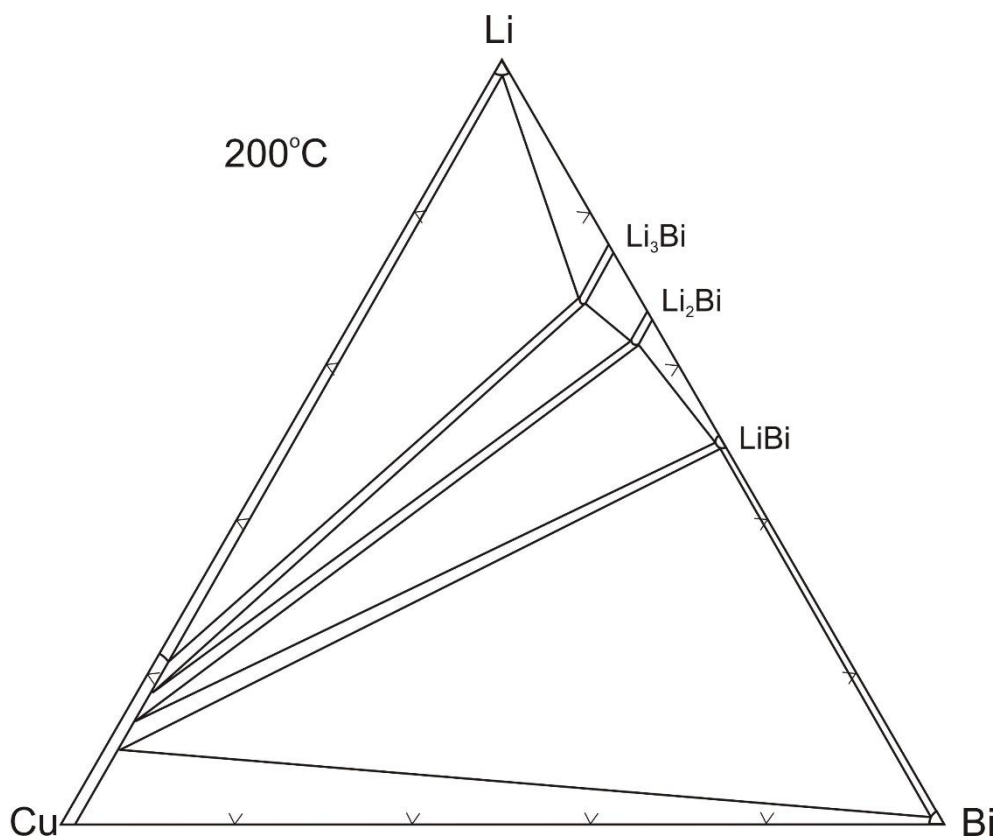


Рис. 3.14. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Cu-Bi при 200 °C

Згідно з літературними даними, існує одна модифікація сполуки Li_3Bi : кубічна $\alpha\text{-Li}_3\text{Bi}$ (СТ Bi_3F , ПГ $Fm-3m$) [130]. На дифрактограмі сплаву складу $\text{Li}_{70}\text{Cu}_5\text{Bi}_{25}$, крім піків основної фази, кубічної модифікації сполуки Li_3Bi , були піки, які ідентифікували як гексагональну модифікацію цієї сполуки ($\beta\text{-Li}_3\text{Bi}$), як модель використано високотемпературну гексагональну модифікацію сполуки Li_3Sb [360]. Це можна пояснити тим, що, можливо, атоми купруму стабілізують гексагональну модифікацію Li_3Bi . Під час аналізування сплаву складу $\text{Li}_{75}\text{Bi}_{25}$ ми ідентифікували лише кубічну фазу Li_3Bi , а під час повторного виготовлення сплаву складу $\text{Li}_{70}\text{Cu}_5\text{Bi}_{25}$ піки гексагональної модифікації Li_3Bi знову були, що підтверджує вплив Cu на формування цієї фази. Уточнення кристалічної структури сполуки $\beta\text{-Li}_3\text{Bi}$ виконано методом Рітвельда (СТ Na_3As , ПГ $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 4,7812(3) \text{ \AA}$, $c = 8,4853(9) \text{ \AA}$) (рис. Д.3.2). Фазовий перехід від кубічної до гексагональної структури сполуки Li_3Bi аналогічний фазовому переходу Li_3Sb [360]. Механізм фазового переходу потребує додаткового вивчення.

У системі Li-Cu-Bi за температури 200 °C виявлено існування твердого розчину заміщенням атомів літію на купрум на основі кубічної бінарної сполуки Li_3Bi ($\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$) $_3\text{Bi}$, де $x = 0-0,09$ (СТ Bi_3F , ПГ $Fm-3m$) із зменшення параметрів комірки: $a = 6,7080(2) \div 6,7021(2)$ Å. Остаточно структуру граничного складу твердого розчину уточнено до $R_B = 0,0725$, $R_F = 0,0456$ (рис. Д.3.3).

3.2.4. Система Li-Ag-Al

Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Al в повному концентраційному інтервалі при 200 °C представлено на рис. 3.15 [369].

В системі підтверджено існування тернарних сполук Li_2AgAl та LiAg_2Al і для обох них визначено області гомогенності, в яких вони існують: $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1-1,4}\text{Al}_{(1-0,6)+x}$ та $\text{Li}_{1-1,2}\text{Ag}_{2-1,8}\text{Al}$. Також в системі було виявлено три нові сполуки складу $\sim\text{Li}_{20}\text{Ag}_{20}\text{Al}_{60}$, $\sim\text{Li}_{25}\text{Ag}_{15}\text{Al}_{60}$, $\sim\text{Li}_{30}\text{Ag}_{10}\text{Al}_{60}$, для яких кристалічна структура на сьогодні не встановлена. Сполуку складу $\text{Li}_{6,98}\text{Ag}_{0,87}\text{Al}_{4,15}$ [163] в системі не виявлено. Кристалографічні характеристики тернарних сполук представлені в табл. 3.8. В системі спостерігається розчинність аргентуму в бінарній фазі Цинтля, СТ NaTl, LiAl, а також розчинність літію в бінарних сполуках системи Ag-Al.

Особливу увагу було приділено розчинності третього компоненту в фазі Цинтля, оскільки цей тип сполук є спільним для подвійних систем літію як з *d*-металами, так і *p*-елементами, які кристалізуються в СТ NaTl. Вздовж ізоконцентрати 50 ат. % Li спостерігається розчинність Ag в бінарній сполуці LiAl до 10 ат. %. В табл. 3.9 приведено уточнені параметри атомів для кінця твердого розчину, сплаву складу $\text{Li}_{50}\text{Ag}_{10}\text{Al}_{40}$ ($R_B = 5,2$ %, Рис. Д.3.4), а на рис. Д.4.1 – залежність зміни періодів елементарної комірки від вмісту Ag в області гомогенності твердого розчину.

Для сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1-1,4}\text{Al}_{(1-0,6)+x}$ було підтверджено літературні дані про кристалічну структуру (СТ Li_2AgSb) а також встановлено, що вона існує в широкому концентраційному інтервалі, за рахунок утворення статистичних

сумішей Li і Al та Li і Ag. На рис. Д.4.2 представлено зміни параметру елементарної комірки в межах області гомогенності сполуки вздовж ізоконцентрати 50 ат. % Li від 20 ат. % до 30 ат. % Al та вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Al від 40 ат. % до 50 ат. % Ag.

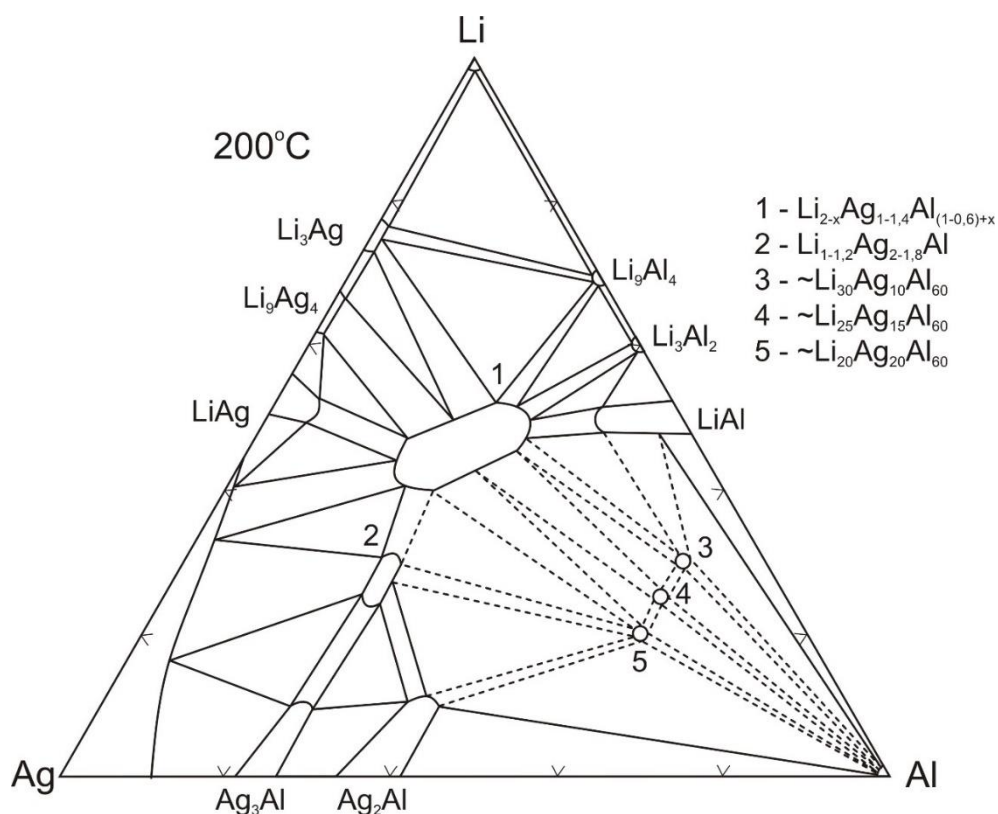


Рис. 3.15. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Al при 200 °C

Табл. 3.8. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Ag-Al

	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	$\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1-1,4}\text{Al}_{(1-0,6)+x}$	Li_2AgSb	$F-43m$	$6,3569(9) \div$ $6,326(4)$	—	—
2	$\text{Li}_{1-1,2}\text{Ag}_{2-1,8}\text{Al}$	MnCu_2Al	$Fm-3m$	$6,345(2) \div$ $6,312(1)$	—	—
3	$\sim\text{Li}_{30}\text{Ag}_{10}\text{Al}_{60}$	—	<i>темп.</i>	10,0036(6)	—	7,0684(6)
4	$\sim\text{Li}_{25}\text{Ag}_{15}\text{Al}_{60}$	—	<i>куб.</i>	3,1639(2)	—	—
5	$\sim\text{Li}_{20}\text{Ag}_{20}\text{Al}_{60}$	—	<i>куб.</i>	9,9081(5)	—	—

Табл. 3.9. Параметри атомів у структурі граничного складу твердого розчину $\text{Li}_{50}\text{Ag}_{10}\text{Al}_{40}$

Атом	ПСТ	Заселеність	x	y	z	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
M	$1b$	80%Al+20%Ag	1/2	1/2	1/2	1,63(1)
Li	$1a$	100%	0	0	0	2,5*

*Значення теплового параметру не уточнялось

3.2.5. Система Li-Ag-Ga

Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Ga при 200 °C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.16) [370].

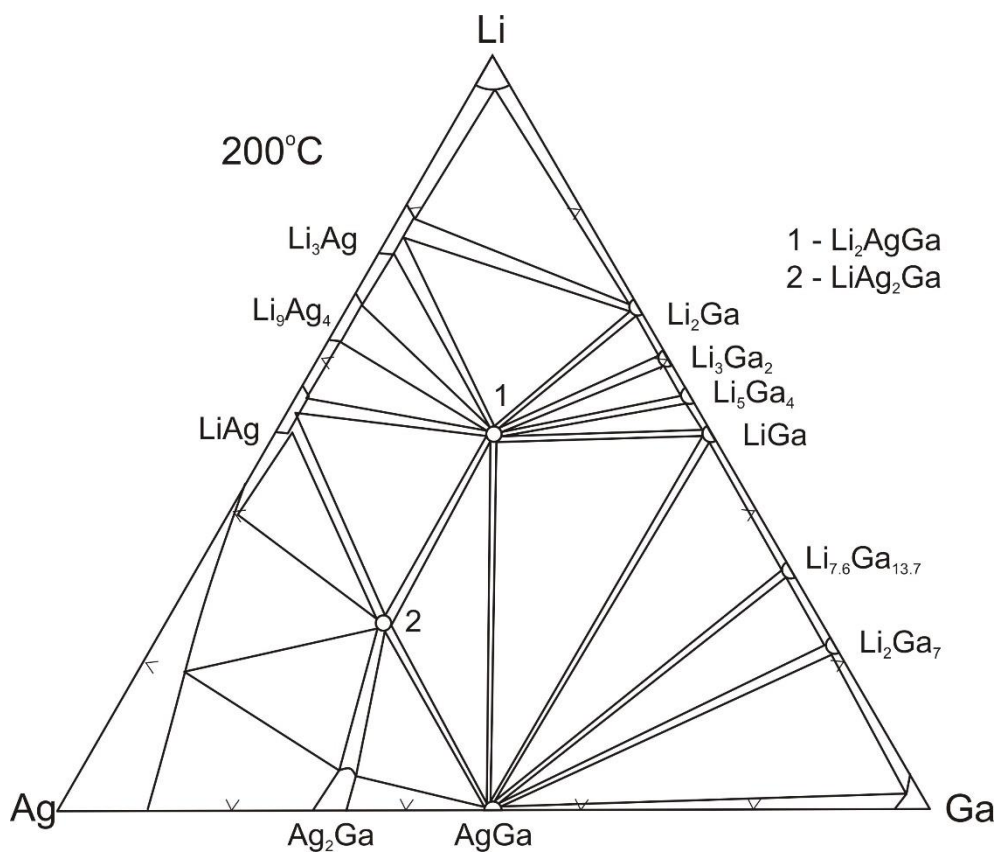


Рис. 3.16. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Ga при 200 °C

У досліджуваній системі виявлено нову тернарну сполуку LiAg_2Ga , та підтверджено існування тернарної сполуки Li_2AgGa . Уточнені значення

параметрів елементарної комірки для серії сплавів між складами Li_2AgGa і LiAg_2Ga на діаграмі стану значно не відрізняються, з чого ми зробили висновок про те, що для цих інтерметалідів нема протяжних областей гомогенності. Кристалографічні характеристики тернарних сполук представлені в табл. 3.10.

В системі утворюється твердий розчин Li в бінарній сполуці Ag_2Ga [371], розчинності третього компонента в інших бінарних інтерметалідах практично немає. Параметри атомів для $\text{Li}_{0,14}\text{Ag}_{1,86}\text{Ga}$ (ПГ $P-62m$, $a = 7,7696(2)$, $c = 2,8780(1)$ Å) уточнені до $R_B = 7,76\%$ і $R_F = 7,25\%$ (Рис. Д.3.5) та наведені в табл. 3.11.

Табл. 3.10. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Ag-Ga

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Li_2AgGa	Li_2AgSb	$F-43m$	6,2895(2)	–	–
LiAg_2Ga	MnCu_2Al	$Fm-3m$	6,3146(4)	–	–

Табл. 3.11. Параметри атомів у структурі граничного складу твердого розчину $\text{Li}_{0,14}\text{Ag}_{1,86}\text{Ga}$

Атом	ПСТ	Заселеність	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ga2	$2d$	1	1/3	2/3	1/2	2,21(1)
Ga1	$1a$	1	0	0	0	2,19(1)
M2	$3g$	0,92(2) Ag + 0,08(2) Li	0,3055(2)	0	1/2	1,59(1)
M1	$3f$	0,94(2) Ag + 0,06(2) Li	0,6396(3)	0	0	1,58(1)

3.2.6. Система Li-Ag-In

Фазові рівноваги в системі Li-Ag-In побудовано у повному діапазоні концентрацій (рис. 3.17) при 150°C. Попередні дані про взаємодію компонентів в цій системі було взято з [372].

У системі Li-Ag-In виявлено три тернарні фази, кристалографічні характеристики яких представлено в табл. 3.12.

У цій системі встановлено утворення двох твердих розчинів з широкими областями гомогенності на основі бінарних сполук. Найширший твердий розчин спостерігається на основі фази Цинтля, СТ NaTl, LiIn і він буде описаний нижче.

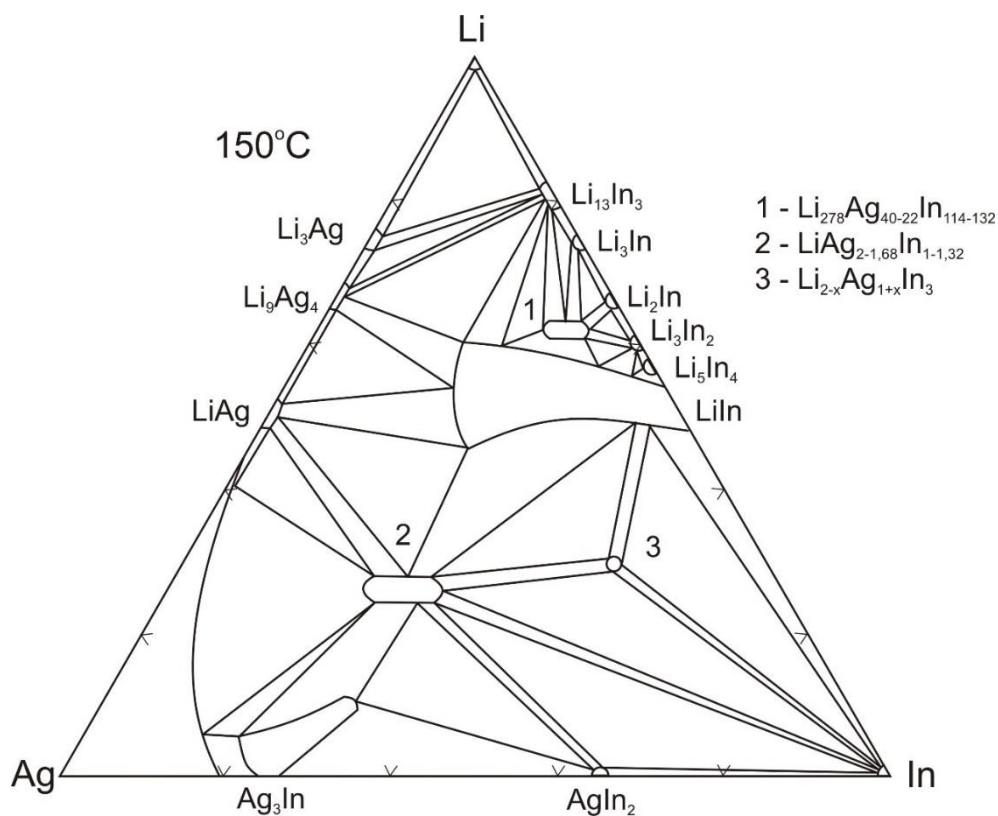


Рис. 3.17. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-In при 150° С

Механізм утворення твердого розчину на основі бінарної сполуки Ag₃In [373], який глибоко поширюється в потрійну область, розчиняючи до 10 ат. % Li є досить складним: спостерігається не тільки розчинення Li в бінарній сполуці Ag₃In, а також заміщення атомів Ag на атоми In в області гомогенності

твердого розчину. Зміна параметрів елементарної комірки в цьому твердому розчині вздовж ізоконцентрати 5 ат. % Li представлено на рис. Д.4.3.

Область однорідності твердого розчину на основі срібла (Ag) обмежена сплавами зі складами $\text{Li}_5\text{Ag}_{80}\text{In}_{15}$, $\text{Li}_{10}\text{Ag}_{80}\text{In}_{10}$ та $\text{Li}_{25}\text{Ag}_{70}\text{In}_5$. Параметр елементарної комірки в цій області змінюється від 4,1313(2) до 4,0755(2) Å.

Табл. 3.12. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Ag-In

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{LiAg}_{2-1,68}\text{In}_{1-1,32}$	MnCu_2Al	<i>Fm-3m</i>	6,5681(5) ÷ 6,6427(3)	–	–
$\text{Li}_{278}\text{Ag}_{114-132}\text{In}_{40-22}$	$\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$	<i>F-43m</i>	20,048(1) ÷ 20,089(2)	–	–
$\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ (<i>x</i> = 0,05)	$\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$	<i>Pmma</i>	9,325(3)	3,198(1)	8,043(3)

3.2.7. Система Li-Ag-Sn

Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Sn при 200 °C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 3.18) і порівняно з [374] остаточно підтверджено існування сполуки $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{Sn}_{114}$.

Помітної розчинності третього компонента в бінарних інтерметалідах не виявлено. Кристалографічні характеристики тернарних сполук представлені в табл. 3.13.

Табл. 3.13. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Ag-Sn

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Li_2AgSn	Li_2AgSb	<i>F-43m</i>	6,5749(2)	–	–
LiAg_2Sn	MnCu_2Al	<i>Fm-3m</i>	6,5933(2)	–	–
$\sim\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{Sn}_{114}$...	куб	20,3(1)		

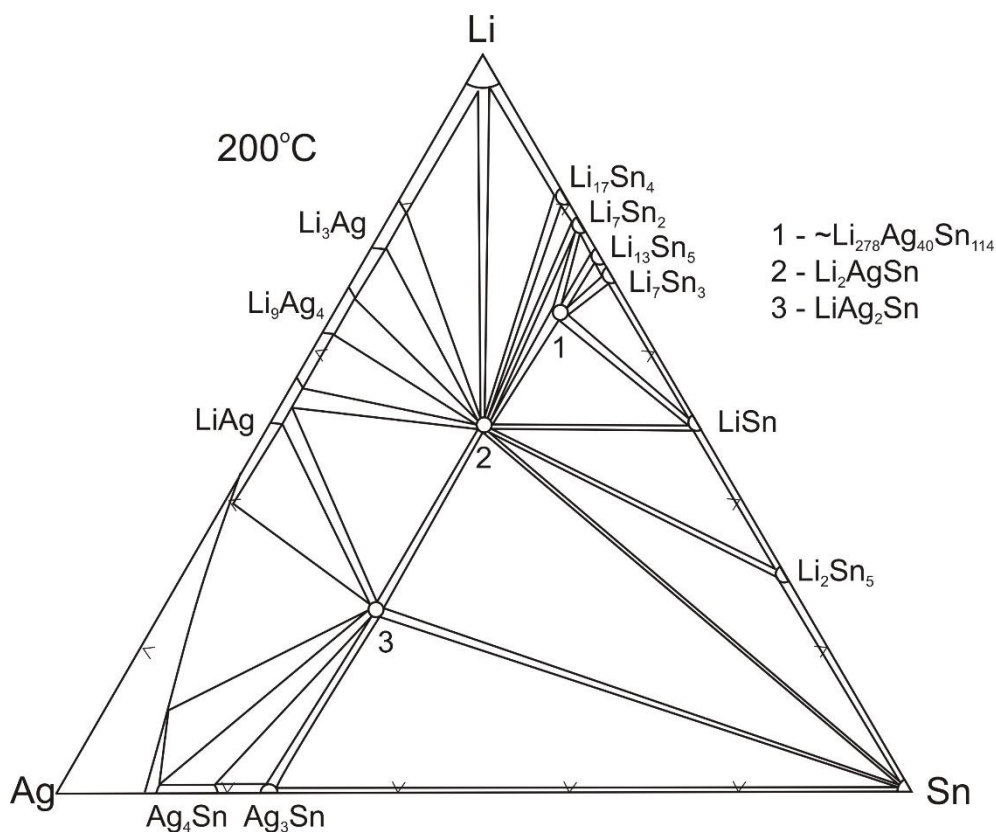


Рис. 3.18. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Sn при 200 °C

3.2.8. Система Li-Ag-Sb

Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Sb за температури 200 °C побудовано в повному концентраційному інтервалі (Рис. 3.19) і додатково до даних [375] встановлено незначну область гомогенності для тернарної сполуки $\text{Li}_2\text{Ag}_{1-1,2}\text{Sb}_{1-0,8}$, ідеалізований склад якої, Li_2AgSb (ПГ *F-43m*) є найпоширенішим структурним типом для сполук в потрійних системах літій – *d*-метал – *p*-елемент (ПГ *F-43m*, $a = 6,5915(1) \text{ \AA}$). В системі не утворюються тверді розчини значної протяжності за винятком бінарної сполуки Li_3Sb , у якій розчинність Ag досягає 15 ат. %. Зміна параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину представлено на рис. Д.4.4.

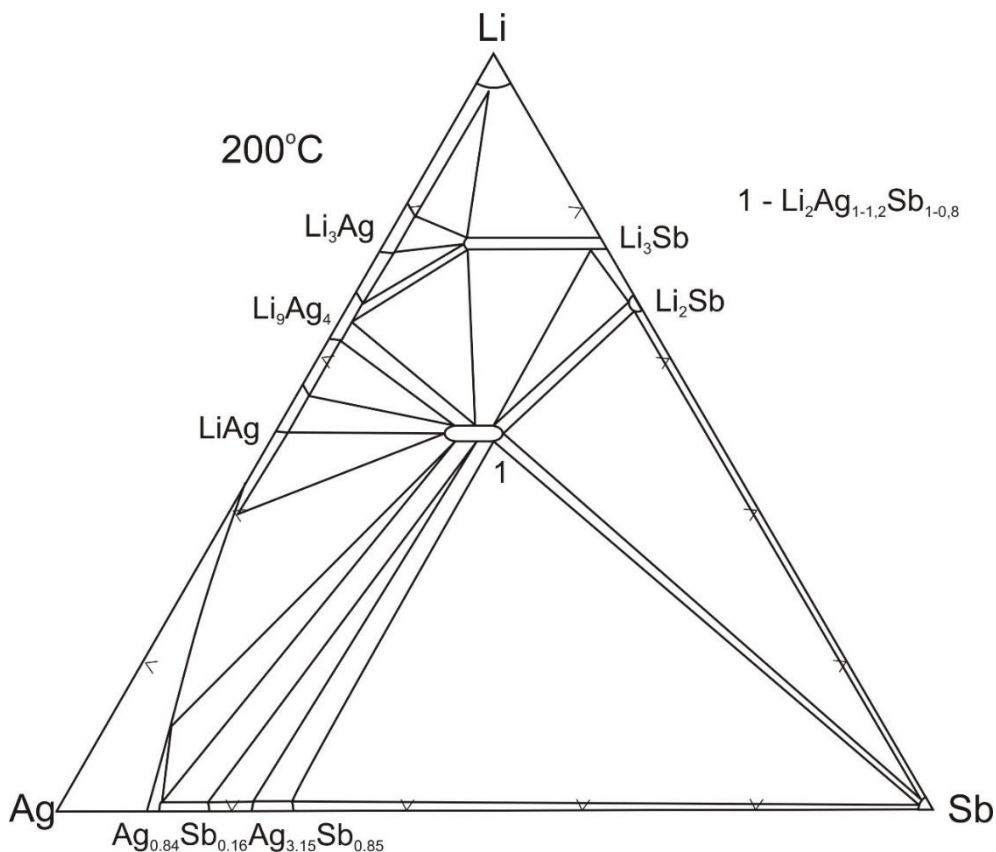


Рис. 3.19. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Ag-Sb при 200 °C

3.2.9. Система Li-B-C

Фазові рівноваги в потрійній системі Li-B-C за температури 400 °C представлені на рис. 3.19 [376,377].

За температури відпалу в системі Li-B-C виявлено існування шести тернарних сполук. Сполуки LiBC_3 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$, LiB_6C і $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ характеризуються відносно невеликими областями гомогенності. Сполуки LiBC і LiB_2C_2 описуються широкими областями гомогенності. Область гомогенності Li_{1-x}BC зумовлена частковим заповненням ПСТ атомами Li і простягається до 5 ат. %Li. Область гомогенності сполуки $\text{Li}_{1-x}\text{B}_2\text{C}_2$ також зумовлена частковим заповненням ПСТ атомами Li і простягається до 8 ат. %Li. Кристалографічні дані тернарних фаз системи Li-B-C наведено в табл. 3.14. Рентгенофазовий та спектральний аналіз показують, що додавання третього компонента, у нашому випадку бору, призводить до стабілізації фази LiC_6 . Наявність фази LiC_6 у трьохкомпонентних сплавах є причиною того, що ми нарисували рівновагу до цієї бінарної фази на діаграмі штриховою лінією.

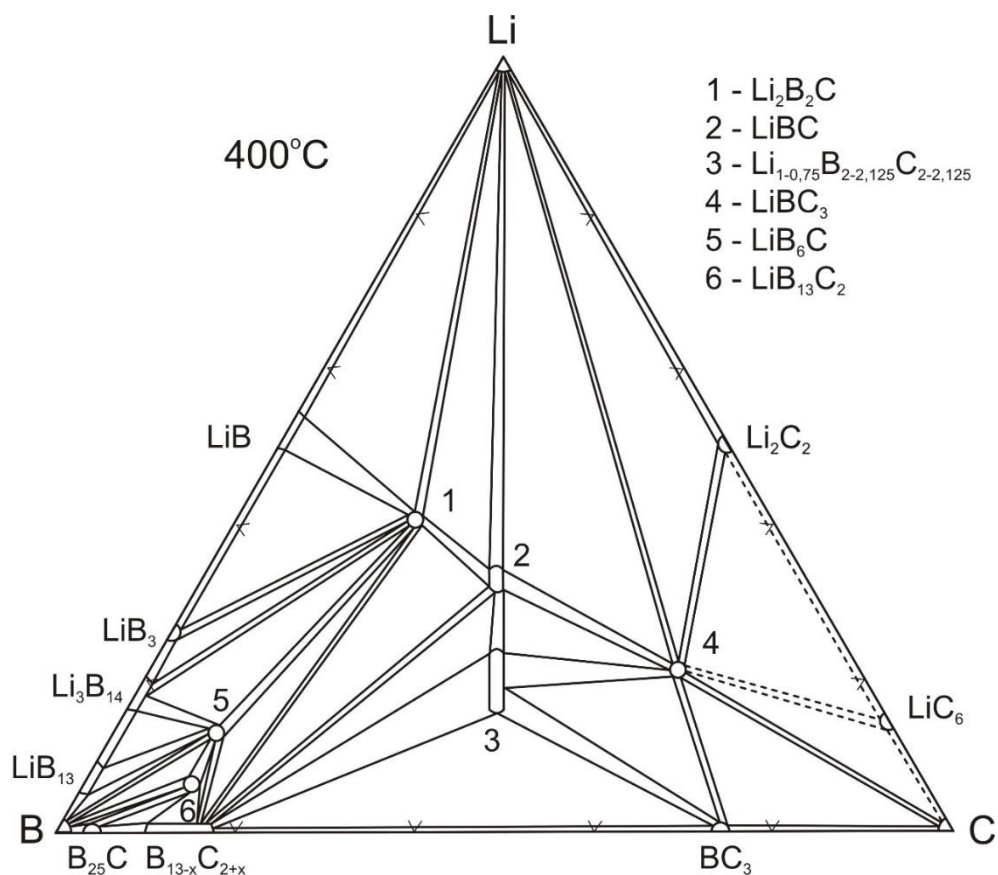


Рис. 3.20. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-B-C при 400 °C

Табл. 3.14. Кристалографічні характеристики сполук системи Li-B-C

	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Li ₂ B ₂ C	Li ₂ B ₂ C	<i>P</i> -4 <i>m</i> 2	4,138(4)		7,1055(11)
2	LiBC	ZrBeSi	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> <i>c</i>	2,74745(3)		7,0581(2)
3	Li _{1-0,75} B _{2-2,125} C _{2-2,125}	LiB ₂ C ₂	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> <i>c</i>	2,5930(3) ÷ 2,5928(4)		22,680(1) ÷ 22,676(8)
4	LiBC ₃	LiBC ₃	<i>P</i> -6 <i>m</i> 2	2,5408(3)	–	7,5989(4)
5	LiB ₆ C	LiB ₆ C	<i>A</i> <i>m</i> <i>m</i> 2	4,706(3)	9,012(6)	5,651(4)
6	LiB ₁₃ C ₂	LiB ₁₃ C ₂	<i>I</i> <i>m</i> <i>m</i> <i>a</i>	5,668(1)	10,820(3)	8,040(2)

3.2.10. Система Li-Al-Sb

Фазові рівноваги в потрійній системі Li–Al–Sb за температури 200 °C представлені на рис. 3.21 [378,379].

За температури відпалу в системі Li-Al-Sb виявлено дві тернарних сполуки. Сполука $\text{Li}_{2,4-1,8}\text{Al}_{0,6-1,2}\text{Sb}$ характеризується широкою областю гомогенності і кристалізується в ПГ $Fm-3m$. Зміна параметрів комірки в області гомогенності сполуки $\text{Li}_{2,4-1,8}\text{Al}_{0,6-1,2}\text{Sb}$ представлено на рис. Д.4.5. Також в системі спостерігається значна розчинність літію в бінарній сполуці AlSb [380], в межах якої параметри елементарної комірки досягають значень $a = 6,130(2) \text{ \AA}$ для складу $\text{Li}_{18}\text{Al}_{27}\text{Sb}_{55}$ та $a = 6,109(2) \text{ \AA}$ для складу $\text{Li}_{15}\text{Al}_{27}\text{Sb}_{45}$

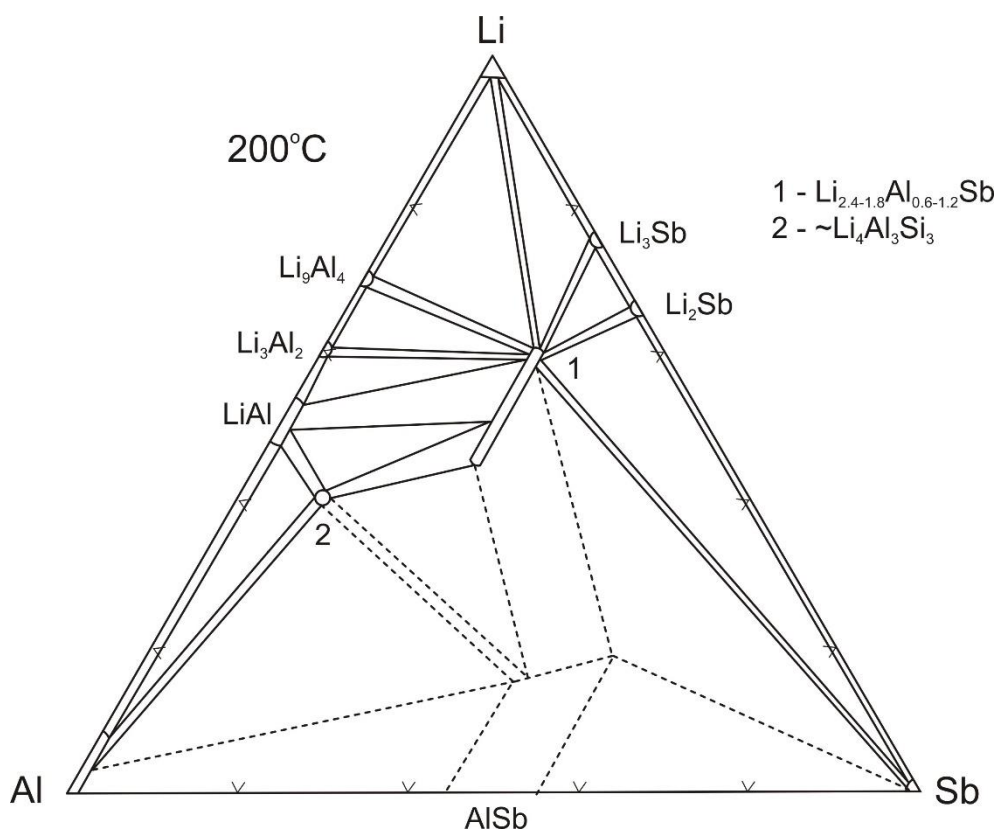


Рис. 3.21. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Li-Al-Sb при 200 °C

3.3. Окремі тверді розчини на основі фаз Цинтля, СТ NaTl

3.3.1. Твердий розчин Ag в бінарній фазі Цинтля LiIn, СТ NaTl

Найширший в досліджуваних системах за областю гомогенності твердий розчин спостерігався на основі фази Цинтля, СТ NaTl, LiIn [381-383]. Цей твердий розчин досліджено рентгеноструктурним методом вздовж 4 ізоконцентраційних перетинів і вздовж усіх встановлено діапазон гомогенності цього широкого твердого розчину: $\text{Li}_x\text{In}_{1-x}$ з $0,47 \leq x \leq 0,55$ [384], $\text{Li}_{0,5}(\text{Ag}_{1-x}\text{In}_x)_{0,5}$ з $0,47 \leq x \leq 1,00$ [385], $\text{Li}_x(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{1-x}$ з $0,44 \leq x \leq 0,62$ і $\text{Li}_x(\text{Ag}_{\approx 0,25}\text{In}_{\approx 0,75})_{1-x}$ з $0,49 \leq x \leq 0,58$. Склад сплавів із зазначених перетинів та параметри елементарної комірки представлено в табл. 3.15. В межах області гомогенності цього твердого розчину спостерігається зміна забарвлення сплавів, що детальніше розглянуто в розділі 7.

Кристалічну структуру в області гомогенності фази Цинтля, СТ NaTl, можна описати наступним чином: 16 атомів розподілені в ПСТ $8a$ і $8b$ у звичайній КГЦ елементарній комірці, ПГ $Fd-3m$ (рис. 3.33). Заповнення ПСТ залежать від складу, і одна ПСТ в основному (у разі менш ніж 50% Li, то повністю) зайнято важкими атомами In та Ag, інша ПСТ в основному атомами Li (у разі понад 50% Li, то повністю). Через дуже близький чинник розсіювання рентгенівського випромінювання атомами In та Ag, розподіл In та Ag в одній ПСТ дуже важко підтвердити дифракцією рентгенівських променів, але раніше це було підтверджено для окремих трьохкомпонентних складів $\text{Li}_{50}\text{In}_{25}\text{Ag}_{25}$, $\text{Li}_{50,8}\text{In}_{24,6}\text{Ag}_{24,6}$ та $\text{Li}_{50}\text{In}_{37,5}\text{Ag}_{12,5}$ на основі дифракції нейтронів. Для цих сполук не можна виявити жодних ознак брегівського відбиття ($h k l$) від упорядкованої надструктури, тобто з $h^2 + k^2 + l^2 = 8n + 4$ [386]. Однак така тенденція до упорядкування Ag та In в різних ПСТ в області нижчого вмісту літію підтверджується дифракцією нейтронів для складу $\text{Li}_{49,2}\text{In}_{25,4}\text{Ag}_{25,4}$, де брегівські відбиття $(2 0 0)$ і $(2 2 2)$ можна було чітко визначити. У цьому випадку симетрія понижується до ПГ $F-43m$, з атомами In і Ag в окремих ПСТ, див. рис. 3.22. Таку впорядковану структуру фази Цинтля розглядали як частину області гомогенності.

Табл. 3.15. Склад сплавів системи Li-Ag-In та параметри елементарної комірки в області гомогенності фази Цинтля, СТ NaTl, вздовж перетинів $\text{Li}_x(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{1-x}$ (1), $\text{Li}_x(\text{Ag}_{\approx 0,25}\text{In}_{\approx 0,75})_{1-x}$ (2), $\text{Li}_x\text{In}_{1-x}$ (3) та $\text{Li}_{0,5}(\text{Ag}_{1-x}\text{In}_x)_{0,5}$ (4)

№ перет.	Склад	Співвідн. In/Ag	a, Å	Концентрація валентних електронів (VEC)	
1	$\text{Li}_{47,0}\text{In}_{26,5}\text{Ag}_{26,5}$	1:1	6,580(5)	1,53	
	$\text{Li}_{48,0}\text{In}_{26,0}\text{Ag}_{26,0}$		6,587(5)	1,52	
	$\text{Li}_{49,0}\text{In}_{25,5}\text{Ag}_{25,5}$		6,582(5)	1,51	
	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{25,0}\text{Ag}_{25,0}$		6,579(5)	1,50	
	$\text{Li}_{51,0}\text{In}_{24,5}\text{Ag}_{24,5}$		6,576(5)	1,49	
	$\text{Li}_{52,0}\text{In}_{24,0}\text{Ag}_{24,0}$		6,575(5)	1,48	
	$\text{Li}_{53,0}\text{In}_{23,5}\text{Ag}_{23,5}$		6,579(5)	1,47	
	$\text{Li}_{56,0}\text{In}_{22,0}\text{Ag}_{22,0}$		6,582(5)	1,44	
	$\text{Li}_{59,0}\text{In}_{20,5}\text{Ag}_{20,5}$		6,582(6)	1,41	
	$\text{Li}_{60,0}\text{In}_{20,0}\text{Ag}_{20,0}$	6,575(6)	1,40		
2	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{37,5}\text{Ag}_{12,5}$	3,00:1	6,684(3)	1,75	
	$\text{Li}_{53,0}\text{In}_{36,0}\text{Ag}_{11,0}$	3,27:1	6,679(3)	1,72	
	$\text{Li}_{56,0}\text{In}_{34,5}\text{Ag}_{9,5}$	3,63:1	6,676(3)	1,69	
3	$\text{Li}_{47,5}\text{In}_{52,5}$	—	6,7724(6)	2,05	
	$\text{Li}_{48,5}\text{In}_{51,5}$		6,7817(7)	2,03	
	$\text{Li}_{49,0}\text{In}_{51,0}$		6,7839(8)	2,02	
	$\text{Li}_{49,5}\text{In}_{50,5}$		6,7913(8)	2,01	
	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{50,0}$		6,7920(6)	2,00	
	$\text{Li}_{51,5}\text{In}_{48,5}$		6,7897(7)	1,97	
	$\text{Li}_{52,5}\text{In}_{47,5}$		6,7887(10)	1,95	
	$\text{Li}_{54,5}\text{In}_{45,5}$		6,7807(14)	1,91	
4	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{50,0}$	—	6,792(1)	2,00	
	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{45,0}\text{Ag}_{5,0}$		9,00:1	6,744(1)	1,90
	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{37,5}\text{Ag}_{12,5}$		3,00:1	6,684(3)	1,75
	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{30,0}\text{Ag}_{20,0}$		1,50:1	6,618(4)	1,60
	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{25,0}\text{Ag}_{25,0}$		1,00:1	6,572(5)	1,50
	$\text{Li}_{50,0}\text{In}_{23,5}\text{Ag}_{26,5}$		0,89:1	6,560(5)	1,47

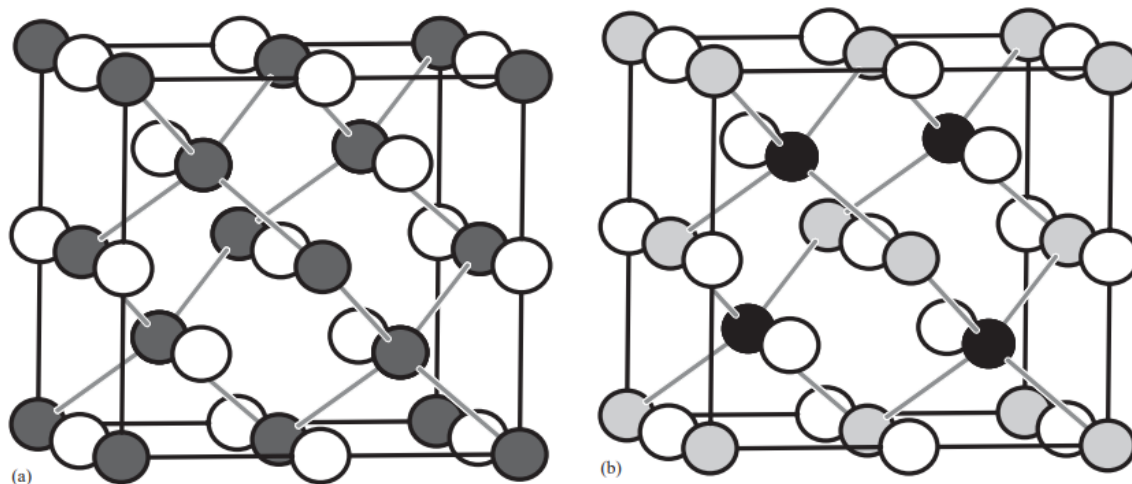


Рис. 3.22. Розподіл атомів у (а) статистичній фазі Цинтля та (б) упорядкованій фазі Цинтля. Білі кружечки позначають атоми Li, світло-сірі – In, чорні – Ag, а темно-сірі – статистичну суміш атомів In та Ag

3.3.2. Твердий розчин Au в бінарній фазі Цинтля LiIn, СТ NaTl

Після встановлення області гомогенності фази Цинтля СТ NaTl в системі Li-Ag-In ми припустили можливість існування аналогічного твердого розчину і в системі Li-Au-In вздовж квазібінарного перетину $\text{Li}(\text{Au}_x\text{In}_{1-x})$ з $0 \leq x \leq 0,5$ і який так само б розширювався в областях біднішій та багатшій на Li [381]. Для перевірки нашої гіпотези ми виготовили сплави зі складом $\text{Li}_{46}\text{Au}_{27}\text{In}_{27}$ та $\text{Li}_{56}\text{Au}_{22}\text{In}_{22}$ уздовж квазібінарного перетину $\text{Li}_x(\text{Au}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{1-x}$ та сплави із складом $\text{Li}_{440}\text{Au}_{15,5}\text{In}_{40,5}$ та $\text{Li}_{56}\text{Au}_{9,5}\text{In}_{34,5}$ уздовж квазібінарного перетину $\text{Li}_x(\text{Au}_{\approx 0,25}\text{In}_{\approx 0,75})_{1-x}$ (рис. 3.23) [387].

Отримані сплави були досліджені методом рентгенівської порошкової дифракції. Кристалічна структура усіх фаз була уточнена методом Рітвельда. Три із синтезованих сплавів були однофазними (3.24 а-в), як і у системі Li-Ag-In (рис. 3.23), один був гетерогенним (див. рис. 3.24 г), на дифрактограмі додатково видно присутність фази Гейслера та незначної кількості AuIn_2 .

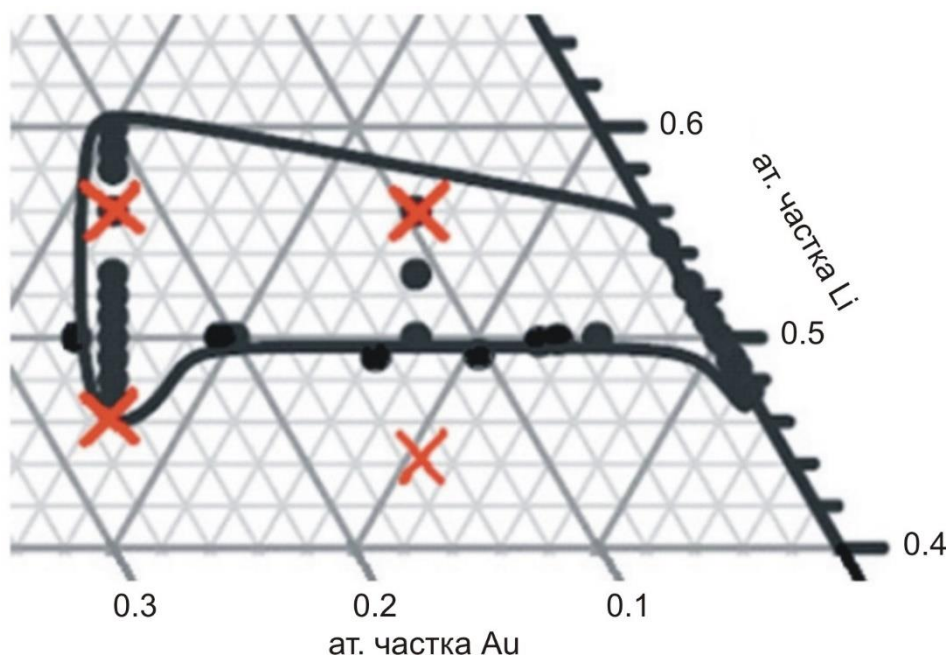


Рис. 3.23 Сплави з області гомогенності твердого розчину фази Цинтля в системі Li-Ag-In (кружечки) та сплави з системи Li-Au-In (хрестики)

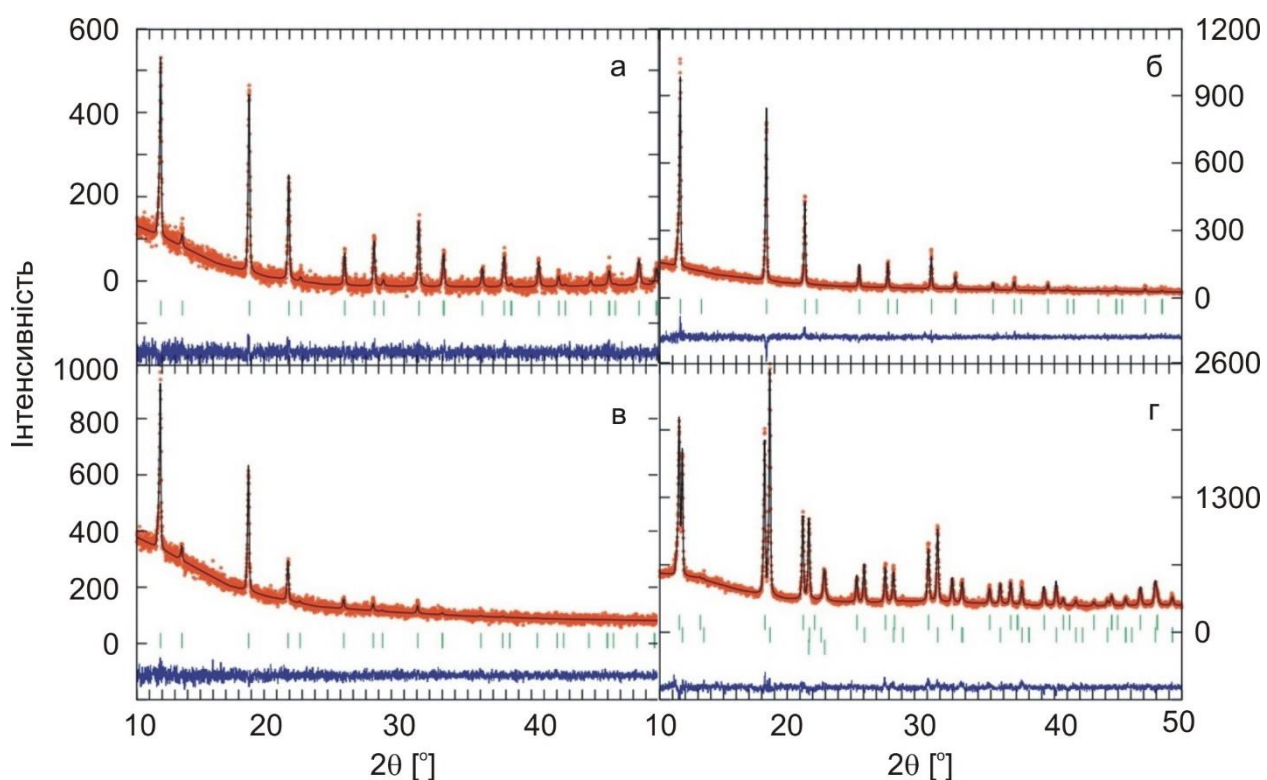


Рис. 3.24 Спостережені, розраховані та різницеві дифрактограми сплавів $\text{Li}_{56}\text{Au}_{22}\text{In}_{22}$ (а), $\text{Li}_{56}\text{Au}_{9,5}\text{In}_{34,5}$ (б), $\text{Li}_{46}\text{Au}_{27}\text{In}_{27}$ (в) та $\text{Li}_{44}\text{Au}_{15,5}\text{In}_{40,5}$ (г)

У Au-вмісній фазі впорядкована альтернатива фаз Цинтля спостерігалась дуже чітко внаслідок того, що атоми Au та In мають суттєво

різні чинники розсіювання рентгенівського випромінювання ніж атоми Ag та In, що робило фіксацію їхнього впорядкованого розподілу в різних ПСТ в межах ПГ $F-43m$ не надто надійним. У системі Li-Au-In цієї проблеми вже не було. Результати уточнення кристалічної структури однофазних зразків фази Цинтля: $\text{Li}_{56}\text{Au}_{22}\text{In}_{22}$ ($a = 6,4663(2) \text{ \AA}$, $R_B = 0,0696$, $R_F = 0,0641$), $\text{Li}_{56}\text{Au}_{9,5}\text{In}_{34,5}$ ($a = 6,6386(2) \text{ \AA}$, $R_B = 0,105$, $R_F = 0,101$) і $\text{Li}_{46}\text{Au}_{27}\text{In}_{27}$ ($a = 6,4857(5) \text{ \AA}$, $R_B = 0,0721$, $R_F = 0,0921$). Параметри атомів для різних сплавів в області твердого розчину фази Цинтля наведено в табл. 3.16.

Табл. 3.16. Параметри атомів для різних сплавів в області твердого розчину фази Цинтля в системі Li-Au-In, ПГ $F-43m$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
$\text{Li}_{0,56}\text{Au}_{0,22}\text{In}_{0,22}$						
Li1	$4a$	100%	0	0	0	4*
Li2	$4b$	100%	1/4	1/4	1/4	4*
M3	$4c$	Au–88(1)%, Li–12(1)%	1/2	1/2	1/2	1,84(2)
M4	$4d$	In–88(1)%, Li–12(1)%	3/4	3/4	3/4	2,12(2)
$\text{Li}_{0,560}\text{Au}_{0,095}\text{In}_{0,345}$						
Li1	$4a$	100%	0	0	0	4*
Li2	$4b$	100%	1/4	1/4	1/4	4*
M3	$4c$	Au–38(1)%, In–38(1)%, Li–24(1)%	1/2	1/2	1/2	1,93(2)
In4	$4d$	100%	3/4	3/4	3/4	2,03(1)
$\text{Li}_{0,46}\text{Au}_{0,27}\text{In}_{0,27}$						
M1	$4a$	Li–92(1)%, Au–8(1)%	0	0	0	3,84(3)
M2	$4b$	Li–92(1)%, In–8(1)%	1/4	1/4	1/4	3,89(3)
Au3	$4c$	100%	1/2	1/2	1/2	1,63(1)
In4	$4d$	100%	3/4	3/4	3/4	2,02(1)

*Значення теплового параметру не уточнялось

Четвертий сплав зі складом $\text{Li}_{44}\text{Au}_{15,5}\text{In}_{40,5}$ складається в основному з двох фаз (рис. 3.24г): одна є частково впорядкованою фазою Цинтля із складом $\text{Li}_{50}\text{Au}_8\text{In}_{42}$, виведеним із уточненого параметра комірки $a = 6,6886(1) \text{ \AA}$ ($R_B = 0,0428$, $R_F = 0,0486$) і залежністю параметра комірки від складу для квазібінарного перетину $\text{Li}_{0,5}(\text{Au}_x\text{In}_{1-x})_{0,5}$ з $0 \leq x \leq 0,5$ [385]. Інша фаза є частково впорядкованою фазою Гейслера зі складом $\text{Li}_{36,5}\text{Au}_{25}\text{In}_{38,5}$ ($a = 6,5356(1) \text{ \AA}$, $R_B = 0,0575$, $R_F = 0,0538$). Слід зауважити, що склад цієї фази Гейслера значно відрізняється від складу фази Гейслера LiAu_2In , яка буде описана пізніше. Співвідношення вмісту важких металів $\text{Au/In} \gg 1$, яке наявне в LiAu_2In , змінюється на $\text{Au/In} \ll 1$. Різниця між цими двома фазами Гейслера найбільш чітко виражена в заповненні ПСТ 8с: у LiAu_2In ця ПСТ зайнята виключно Au, а в $\text{Li}_{36,5}\text{Au}_{25}\text{In}_{38,5}$ статистичною сумішшю 77% In і 23% Li. Молярне співвідношення фази Цинтля до фази Гейслера в сплаві зі складом $\text{Li}_{44}\text{Au}_{15,5}\text{In}_{40,5}$ дуже добре узгоджується: 56:44 (розраховане за складом) і 58:42 (за уточненням Рітвельда), відповідно. Незначний вміст третьої фази, AuIn_2 , не сильно впливає на визначення цих фазових співвідношень.

3.3.3. Неперервний ряд твердих розчинів $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$

Неперервний ряд твердих розчинів $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$ нами досліджувався досить детально [383,388-391], оскільки сплави з області його гомогенності розглядаються як перспективні матеріали для хімічних джерел струму та інших застосувань (буде розглянуто пізніше).

Про можливість утворення такого неперервного ряду твердих розчинів вказує кристалічна структура фаз Цинтля в системах LiAl та LiZn (СТ NaTl). Усі брегівські відбиття на порошкових дифрактограмах отриманих сплавів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ з $z = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$ та 1,0 можна пояснити ГЦК коміркою; $\text{Li}(\text{Zn}_{0,1}\text{Al}_{0,9})$ фактично містить приблизно 1 мас. % домішки Li. СТ NaTl був підтверджений для всіх членів цієї серії уточненнями кристалічної структури методом Рітвельда. На рис. Д.3.6 представлено спостережену,

розраховану та різницеву дифрактограми сплаву складу Li_2ZnAl , який знаходиться рівно посередині неперервного твердого розчину $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$.

Параметр елементарної комірки зменшується лінійно із вмістом Zn (z) у $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$, згідно рівняння:

$$A(\text{\AA}) = 6,362(1) - 0,147(3) \times z$$

Показано лінійне зменшення параметра елементарної комірки з вмістом Zn (z) на рис. 3.25 підтверджує існування безперервного твердого розчину LiAl-LiZn відповідно до правила Вегарда [392,393]. Уточнені параметри елементарних комірок відповідно до складу сплаву в межах області гомогенності неперервного твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ приведено в табл. 3.17. Як і у випадку твердого розчину Ag в бінарній фазі LiIn спостерігалась зміна забарвлення сплавів (детальніше в розділі 7).

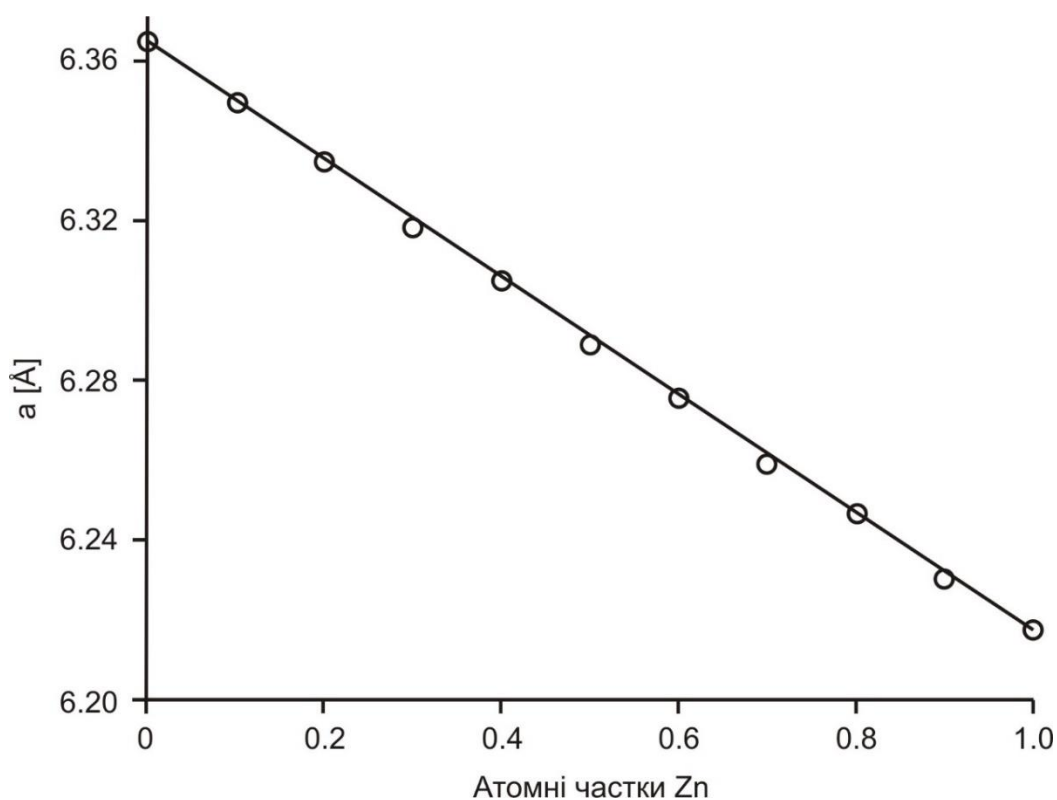


Рис. 3.25. Зміна параметра елементарної комірки в області гомогенності неперервного ряду твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ із вмістом Zn (z). Розраховані стандартні відхилення менші за розмір символів

Табл. 3.17. Уточнені параметри елементарних комірок в межах області гомогенності неперервного твердого розчину $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$

Склад	a, Å
LiZn	6,221 [32]
$\text{LiZn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}$	6,2240(1)
$\text{LiZn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}$	6,2470(1)
$\text{LiZn}_{0,7}\text{Al}_{0,3}$	6,2592(1)
$\text{LiZn}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$	6,2697(1)
$\text{LiZn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$	6,2819(1)
$\text{LiZn}_{0,4}\text{Al}_{0,6}$	6,2987(1)
$\text{LiZn}_{0,3}\text{Al}_{0,7}$	6,3102(1)
$\text{LiZn}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$	6,3347(1)
LiAl	6,360 [61]

3.3.4. Неперервний ряд твердих розчинів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Ga}_{1-z})$

Неперервний ряд твердих розчинів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Ga}_{1-z})$ утворюється аналогічно як і в системі Li-Zn-Al [390,391], оскільки кристалічна структура фази Цинтля LiGa, є така сама як і LiAl та (СТ NaTl). На відміну від неперервного ряду твердих розчинів $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$ для неперервного ряду твердих розчинів за участю Ga побудувати графік чіткої залежності зміни параметру елементарної комірки *a* від вмісту Zn (*z*) є проблематичним, через те, що значення параметру елементарної комірки фактично залишається незмінним: максимальне і мінімальне значення: 6,2101(1) та 6,2144(1) Å відрізняються всього на 0,0043 Å. Аналогічно, як і в попередньому неперервному ряду твердих розчинів спостерігається залежність забарвлення сплавів від їхнього складу (детальніше в розділі 7).

3.3.5. Обмежені тверді розчини в бінарних сполуках LiIn та LiZn

Якщо в системах Li-Zn-Al та Li-Zn-Ga утворювались неперервні ряди твердих розчинів між бінарними фазами Цинтля, то в системі Li-Zn-In,

незважаючи на те, що обидві бінарні сполуки кристалізуються в ідентичному СТ NaTl неперервний ряди твердих розчинів відсутній [390,391,394]. Це можна було побачити на залежності зміни параметру елементарної комірки a від вмісту Zn (z) (рис. 3.26).

У цій системі ми виготовили додатковий сплав складу $\text{Li}(\text{Zn}_{0,75}\text{In}_{0,25})$ в області між 35 та 40 ат. %Zn, де не співпадали графіки зміни параметра елементарної комірки від вмісту Zn. Після отримання порошкової дифрактограми з цього сплаву було чітко видно, що він є двофазним. Структури обох твердих розчинів були уточнені методом Рітвельда. Обидва обмежені тверді розчини кристалізуються в структурі типу NaTl, але мають різні параметри елементарної комірки: $6,4111(1) \text{ \AA}$ для твердого розчину Zn у бінарній сполуці LiIn ($R_B = 0,0147$, $R_F = 0,0192$) і $6,3250(1) \text{ \AA}$ для твердого розчину In у бінарній сполуці LiZn ($R_B = 0,0269$, $R_F = 0,0187$). На рис. 3.27 представлено спостережену, розраховану та різницеву дифрактограми сплаву складу $\text{Li}(\text{Zn}_{0,75}\text{In}_{0,25})$, на якій чітко видно два комплекти піків для двох фаз Цинтля. Зміна кольору сплавів на цьому перетині описана в розділі 7.

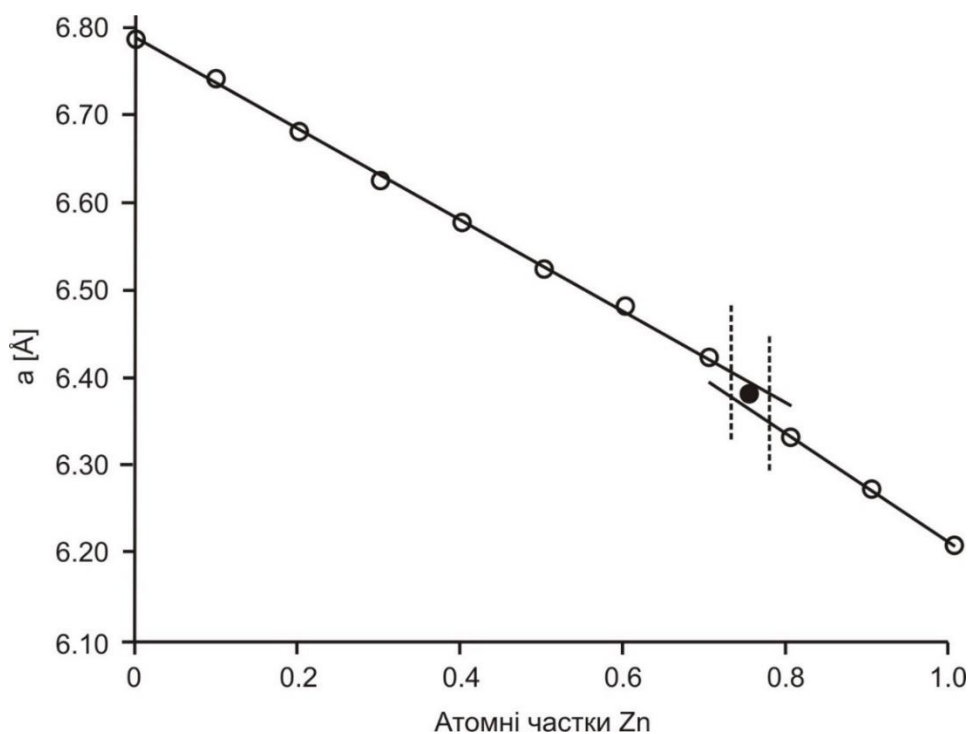


Рис. 3.26. Зміна параметра елементарної комірки в області гомогенності твердих розчинів на основі бінарних сполук LiIn та LiZn . Розраховані стандартні відхилення менші за розмір символів

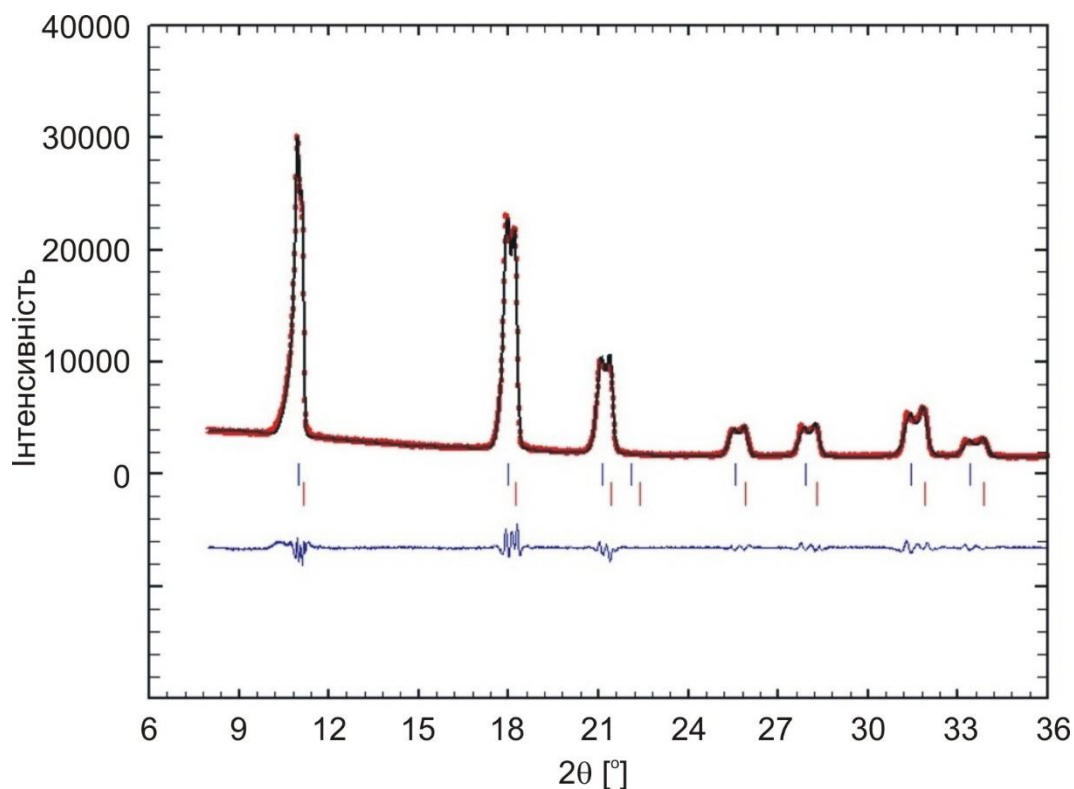


Рис. 3.27. Спостережена, розрахована та різницева дифрактограми сплаву складу $\text{Li}(\text{Zn}_{0,75}\text{In}_{0,25})$

3.3.6. Неперервний ряд твердих розчинів $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$

Існування неперервного твердих розчинів між бінарними інтерметалідами $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ і $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ [395] було передбачене на основі їхньої приналежності до одного і того ж СТ $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$ (ПГ $F-43m$) [106], який також можна вважати похідним від СТ W, як і СТ $\text{Li}_{278}(\text{In},\text{Ag})_{154}$, котрий буде розглянуто пізніше. В межах існування неперервного ряду твердих розчинів були виготовлені сплави складу $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{17}\text{Si}_3\text{Sn}$, $\text{Li}_{17}\text{Si}_2\text{Sn}_2$, $\text{Li}_{17}\text{SiSn}_3$ та $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$. СТ $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$ був підтверджений для всіх членів цієї серії уточненням кристалічної структури методом Рітвельда. Твердий розчин утворюється взаємним заміщенням атомів Si та Sn зі зміною параметру елементарної комірки a від 18,718(1) до 19,14(1) Å для $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$ ($x = 0-4$). Зміна параметру елементарної комірки a в межах неперервного ряду твердих розчинів представлена на рис. 3.28.

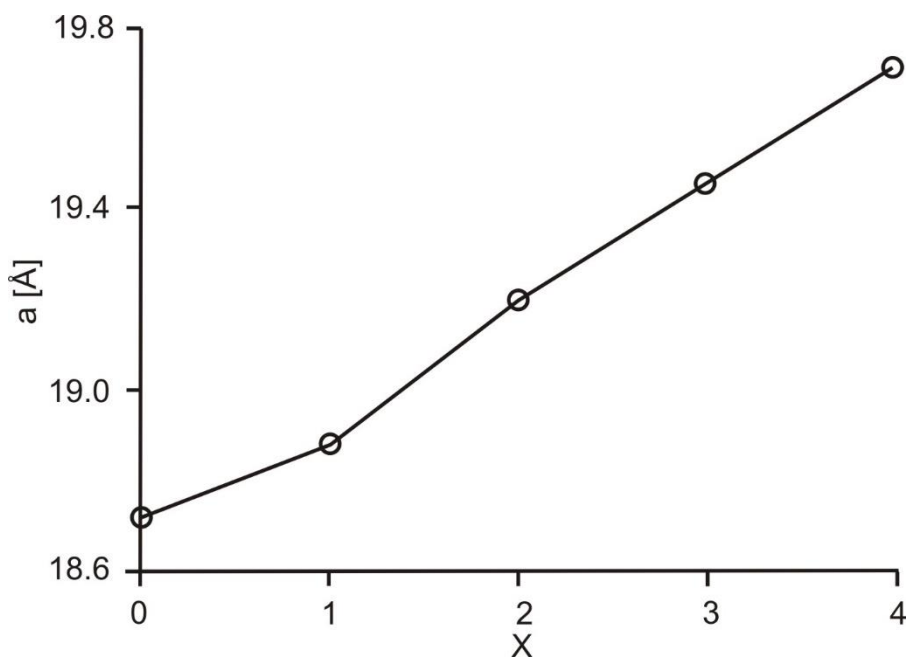


Рис. 3.28. Зміна параметра елементарної комірки в області гомогенності неперервного ряду твердих розчинів $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$ із вмістом Sn (x)

3.3.7. Неперервний ряд твердого розчину в системі Li-Cu-Ag-Sn

Якщо в попередніх розділах ми розглядали утворення неперервних рядів твердих розчинів між бінарними фазами Цинтля в потрійних системах Li-Zn-{Al,Ga}, то в цьому розділі описано утворення неперервного ряду твердих розчинів між тернарними фазами Гейслера в почетвірній системі Li-Cu-Ag-Sn [396].

Кристалічна структура фази Гейслера LiCu_2Sn буде описано нижче, а про фазу Гейслера LiAg_2Sn вже згадувалось в літературному огляді. Обидві ці сполуки кристалізуються в СТ MnCu_2Al (ПГ $Fm-3m$).

Ми досліджували квазібінарний перетин $\text{LiCu}_{(2-x)}\text{Ag}_x\text{Sn}$ ($x = 0 \div 2$), утворений між тернарними фазами Гейслера LiCu_2Sn і LiAg_2Sn . Зі сплавів складу LiAg_2Sn , $\text{LiCu}_{0,5}\text{Ag}_{1,5}\text{Sn}$, LiCuAgSn , $\text{LiCu}_{1,5}\text{Ag}_{0,5}\text{Sn}$ і LiCu_2Sn отримали порошкові дифрактограми і провели уточнення кристалічної структури неперервного ряду твердих розчинів методом Рітвельда, взявши за модель структуру СТ MnCu_2Al . На рис. Д.3.7 представлено спостережену, розраховану та різницеву дифрактограми сплаву складу LiCuAgSn , який знаходиться рівно посередині неперервного ряду твердих розчинів фази Гейслера в почетвірній системі Li-Cu-Ag-Sn.

Згідно нашого припущення, в ПСТ 8с відбувалось заміщення атомів Cu атомами Ag, внаслідок чого, лінійно збільшувався параметр елементарної комірки в неперервному ряді твердих розчинів (рис. 3.29).

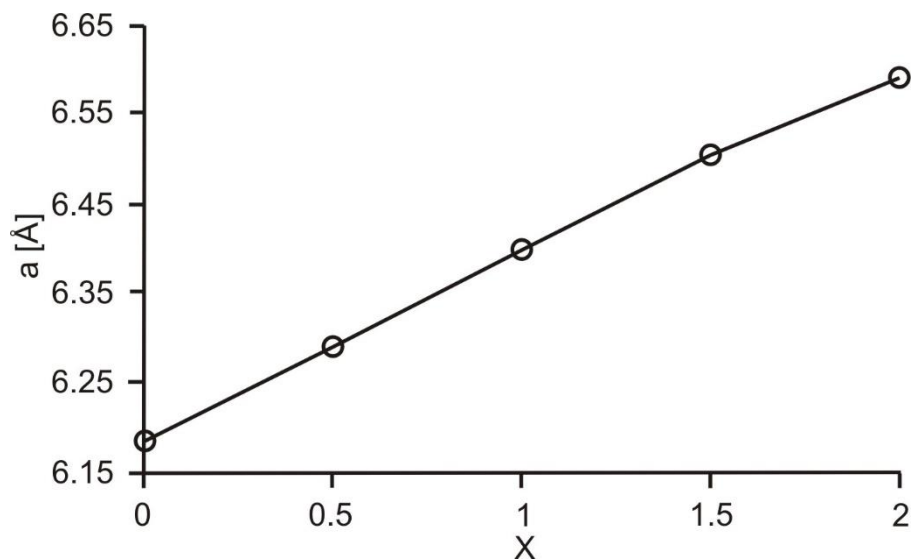


Рис. 3.29. Зміна параметру елементарної комірки від вмісту Ag в області гомогенності неперервного ряду твердого розчину $\text{LiCu}_{(2-x)}\text{Ag}_x\text{Sn}$

РОЗДІЛ 4. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК

Серед сполук, які утворюються в системах, описаних в розділі 3 є низка нових структурних типів поряд із сполуками, які відносяться до досить поширених структурних типів. Для опису кристалічної структури цих сполук запропоновано класифікацію структурних типів інтерметалічних сполук за П.І. Крип'якевичем [397]. В основі цієї класифікації лежить поділ структурних типів інтерметалічних сполук на 17 класів в залежності від координаційних багатогранників атомів найменшого розміру. Починається згадана класифікація від Класу 1, для якого характерні КБ для атома найменшого розміру у вигляді кубооктаедра та його гексагонального аналога (КЧ = 12) і завершується Класу 17, для якого характерна лінійна, або кутова координація атома найменшого розміру (КЧ = 2). В такому порядку і будуть розглянуті структурні типи, в яких кристалізуються сполуки систем Li-T-M та $\text{Li-M-M}'$.

4.1. Структурні типи, які належать Класу 2

В літературному огляді згадувалось про значну кількість фаз Гейслера, які утворюються в системах літій – *d*-метал – *p*-елемент і кристалізуються в СТ MnCu_2Al , який є типовим представником структурних типів Класу 2. Очевидно, що дослідженні нами системи не стали винятком. В СТ MnCu_2Al (ПГ $Fm-3m$) кристалізуються такі сполуки: LiAg_2In ($a = 6,5696(3) \text{ \AA}$) [398-400], LiAu_2In ($a = 6,4982(8) \text{ \AA}$) [387,399], LiCu_2Ga ($a = 5,8964(8) \text{ \AA}$) [401-403], LiCu_2Sn ($a = 6,191(1) \text{ \AA}$) [404,405], Li_2CuSn ($a = 6,3002(2) \text{ \AA}$) [404], LiAg_2Sn ($a = 6,5933(2) \text{ \AA}$) [405] та LiCu_2Al ($a = 5,9177(2) \text{ \AA}$) [404,406]. Також в цьому СТ кристалізується сполука літію та двох *p*-елементів Li_2AlSb ($a = 5,8964(8) \text{ \AA}$) [378,379].

В більшості випадків кристалічна структура цих сполук була уточнена методом Рітвельда за порошковими дифрактограмами.

Окремо варто розглянути визначення кристалічної структури сполуки LiAg_2In , для якої було використано метод монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом

випромінювання ENHANCE). Усі спостережувані відбиття були проіндексовані на основі гранецентрованої кубічної ґратки, $a = 6,5681(5) \text{ \AA}$. Розраховані інтенсивності дуже схожі як для моделі фази Цинтля (СТ NaTl), так і для моделі Гейслера, оскільки відмінності пов'язані лише з різним розподілом атомів Ag та In, а розсіювальна здатність рентгенівських променів Ag та In дуже подібна (різниця 2 електрони між цими металами). Тому для уточнення структури були використані обидві моделі. В обох випадках мінімальні значення R_1 отримані для незначного дефіциту атомів Li δ , тобто з деякою кількістю In/Ag в положенні Li. Швидше за все, дефіцит літію пов'язаний не з вакансіями положень, а статистичним заміщенням важкими атомами. Якщо порівняти кінцеві значення R_1 для обох структурних моделей як функції дефіциту літію (рис. 4.1) то видно, що найправдоподібнішою є модель фази Гейслера з $\delta = 0,06$. Остаточні параметри для кристалічної структури та умов уточнення з найнижчим значенням R_1 підсумовані в табл. Д.2.3, уточненні координати атомів та еквівалентні параметри ізотропного зміщення в табл. 4.1. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки LiAg₂In показані на рис. 4.2.

З точки зору розрізнення сортів атомів набагато простіше це було зробити для інших фаз Гейслера, наприклад LiAu₂In. На рис. Д.3.8 представлено результат уточнення кристалічної структури фази Гейслера методом Рітвельда. В результаті період елементарної комірки уточнено до $a = 6,4976(3) \text{ \AA}$ ($R_B = 0,0623$, $R_F = 0,0522$), що також, як і у випадку LiAg₂In завдяки кращій статистиці незначно відрізняється від монокристальних даних: $a = 6,4982(8) \text{ \AA}$.

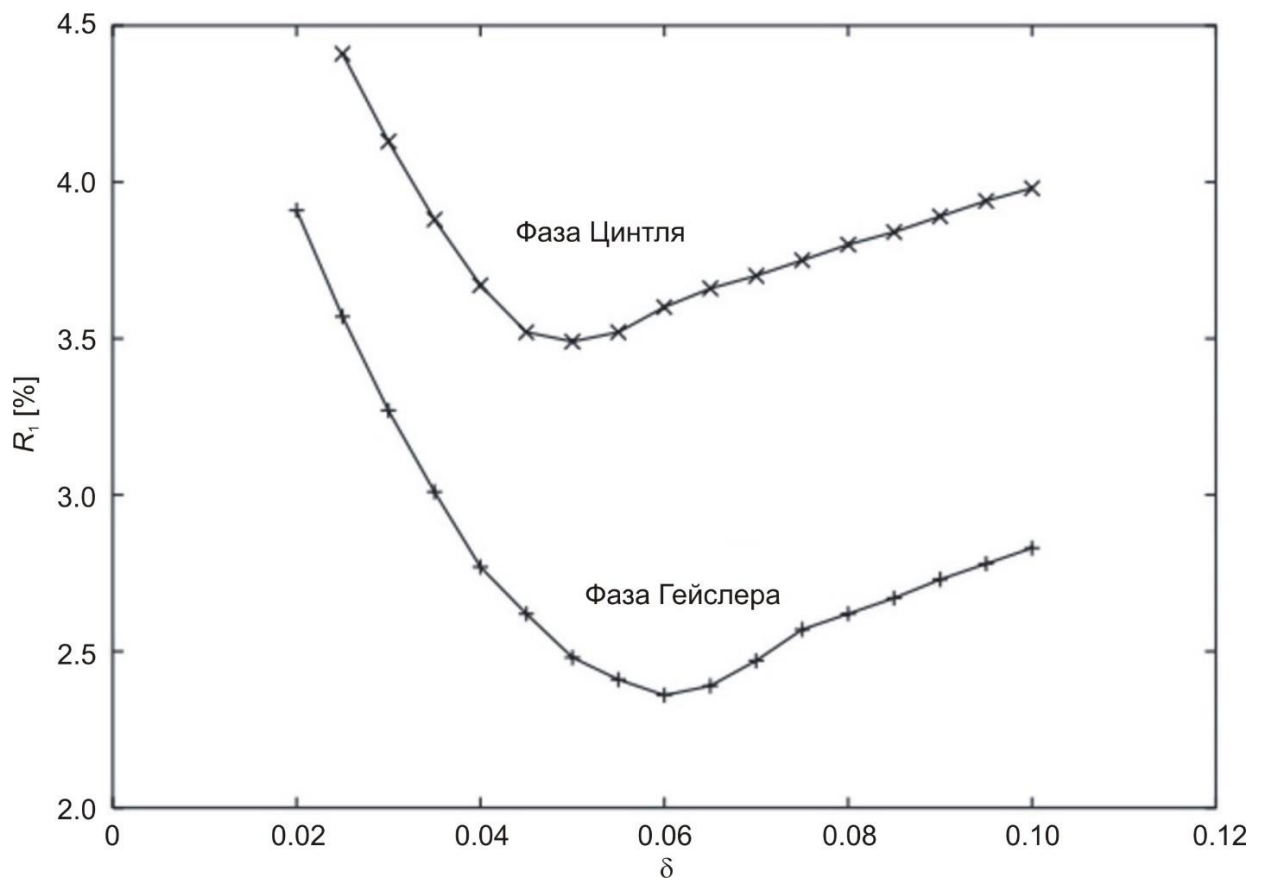


Рис. 4.1. Порівняння значень R_1 для різних δ (ступеню заміщення Li на атоми In/Ag) для обох структурних моделей, фази Цинтля та фази Гейслера в області $(Li_{1-\delta}In_{\delta})Ag_2In$

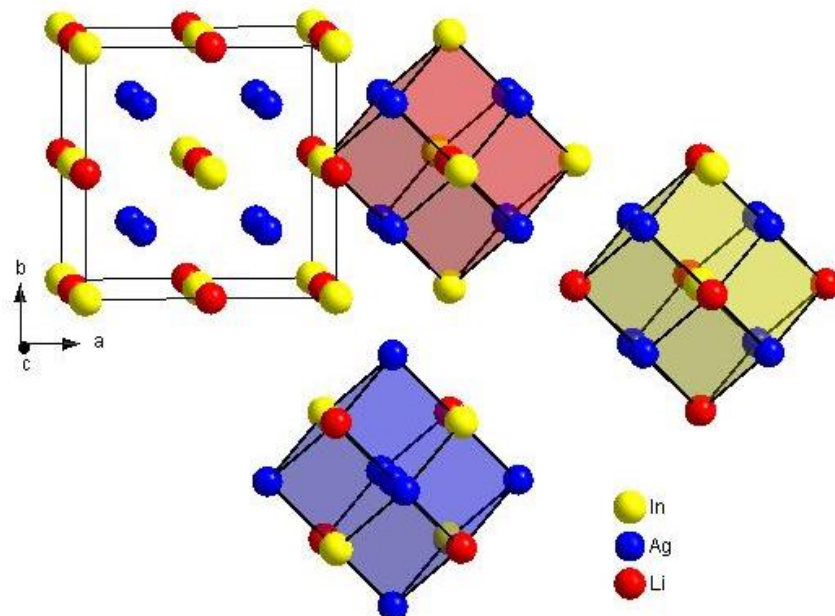


Рис. 4.2. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів у структурі сполуки $LiAg_2In$

Табл. 4.1. Уточнені параметри атомів в структурі сполуки LiAg_2In

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
In	$4a$	0	0	0	1,1(1)
Ag	$8c$	1/4	1/4	1/4	1,4(1)
$3,76\text{Li}+0,24\text{In}$	$4b$	1/2	1/2	1/2	3

Наступним СТ, який належить до Класу 2 структурних типів ІМС є впорядкована тернарна фаза Цинтля, СТ Li_2AgSb (ПГ $F-43m$). Цей СТ нами був виявлений для тернарних сполук Li_2ZrGa ($a = 6,1846(1) \text{ \AA}$) [407] та Li_2CuGa ($a = 6,0942(7) \text{ \AA}$) [402,403], кристалічна структура в обох випадках була уточнена методом Рітвельда за порошковими дифрактограмами, зокрема Li_2CuGa ($R_B = 0,0789, R_F = 0,0482$) (рис. Д.3.9).

Координати атомів у структурі сполуки Li_2CuGa наведено у табл. 4.2. У структурі цієї сполуки, як і в попередньо розглянутій фазі Гейслера LiAg_2In усі атоми мають КБ у вигляді ромбододекаедрів (рис. 4.3).

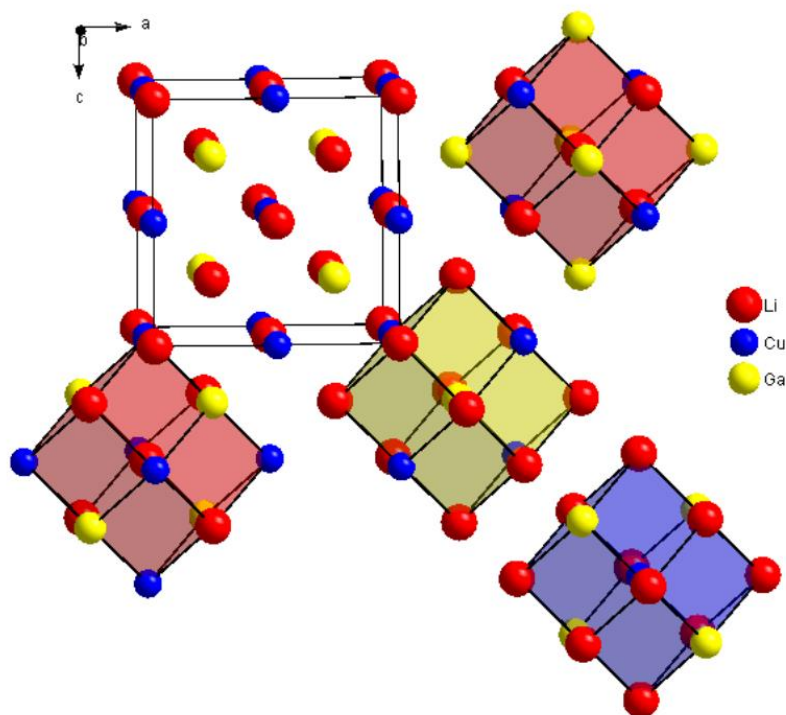


Рис. 4.3. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів у структурі сполуки Li_2CuGa

Табл. 4.1. Уточнені параметри атомів в структурі сполуки Li_2CuGa

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Li1	$4a$	0	0	0	3
Li2	$4c$	1/4	1/4	1/4	3
Cu	$4b$	1/2	1/2	1/2	1,7(2)
Ga	$4d$	3/4	3/4	3/4	1,9(2)

Окремої уваги заслуговує сполука LiCu_2Al , оскільки для неї виявлено явище поліморфізму, котре потребує детальнішого вивчення. Окрім модифікації, яка належить до фази Гейслера, друга модифікація також належить до Класу 2 – це СТ CsCl (ПГ $Pm-3m$), яку можна отримати з безпосередньо литого сплаву складу LiCu_2Al без гомогенізуючого відпалу. У СТ CsCl атоми Cu займають ПСТ $1a$ у вершинах елементарної комірки, тоді як атоми Li та Al утворюють статистичну суміш у ПСТ $1b$ в центрі елементарної комірки У обох випадках КБ є ромбододекаедри. Про утворення цього СТ чітко говорить відсутність надструктурних піків, як, наприклад, у сполуці аналогічного складу, але зі структурою фази Гейслера LiCu_2Ga [401], як показано на рис. 4.4.

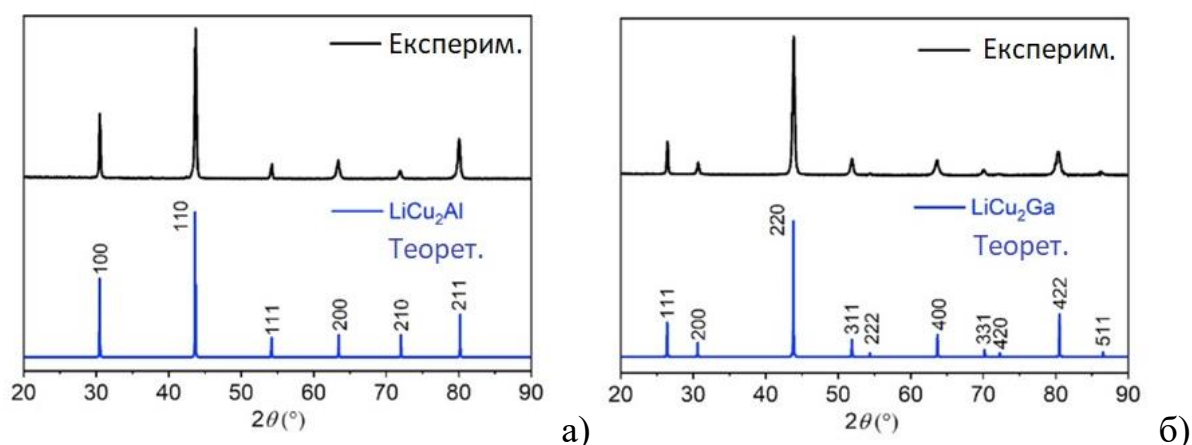


Рис. 4.4. Порошкові дифрактограми сплавів (а) LiCu_2Al та (б) LiCu_2Ga

Наступними сполуками, які кристалізуються у СТ, який належить до Класу 2 є сполуки $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$ та $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$.

Спочатку було знайдено сполуку в системі Li-Ag-In і її структуру визначено методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE). Усі спостережувані відбиття були проіндексовані в гранецентрованій кубічній ґратці, $a = 20,089(2) \text{ \AA}$ [372,408,409]. Фактично, цей новий СТ дуже близько споріднений з попередніми структурними типами, які були розглянуті вище: фази Гейслера, фази Цинтля, СТ NaTl (і впорядкований тернарний СТ Li_2AgSb) та СТ CsCl: усі вони виводяться із СТ W. СТ CsCl утворюється внаслідок впорядкованого заміщення атомів вольфраму атомами різних сортів, фази Гейслера, фази Цинтля утворюються внаслідок подвоєння параметрів елементарної комірки СТ W та одночасного впорядкованого заміщення атомів вольфраму атомами різних сортів, а СТ $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$ утворюється внаслідок шестикратного збільшення параметрів елементарної комірки СТ W і також перерозподілу сортів атомів в ПСТ (або потроєння параметрів елементарної комірки фази Гейслера чи фази Цинтля з перерозподілом сортів атомів).

Остаточні параметри для моделі СТ $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$ з найнижчим значенням R_1 підсумовані в табл. Д.2.4, уточнені координати атомів та еквівалентні параметри ізотропного зміщення приведені в табл. 4.3.

Слід зауважити, що атоми Ag та In неможливо надійно відрізнити на основі даних рентгенівської дифракції. Остаточний вибір переваги між In та Ag вибирався відносно дуже невеликих змін у кінцевих значеннях R_1 після уточнення.

Як і належить для СТ Класу 2, усі атоми у цій структурі мають КЧ 14, але на відміну від фаз Гейслера та Цинтля КБ є деформованими ромбододекаедри (рис. 4.5). Модель структури з монокристалного дослідження була також уточнена за порошковою дифрактограмою методом Рітвельда ($a = 20,048(1) \text{ \AA}$). Експериментальна рентгенівська

дифрактограма, розрахований профіль та їхня різницева крива показані на Рис. Д.3.10. Координати атомів та коефіцієнти заповнення були взяті з монокристалних даних і не уточнювались. Добра узгодженість між розрахованою та спостережуваною дифрактограмами підтверджує відповідність структурної моделі з монокристалного аналізу литому зразку.

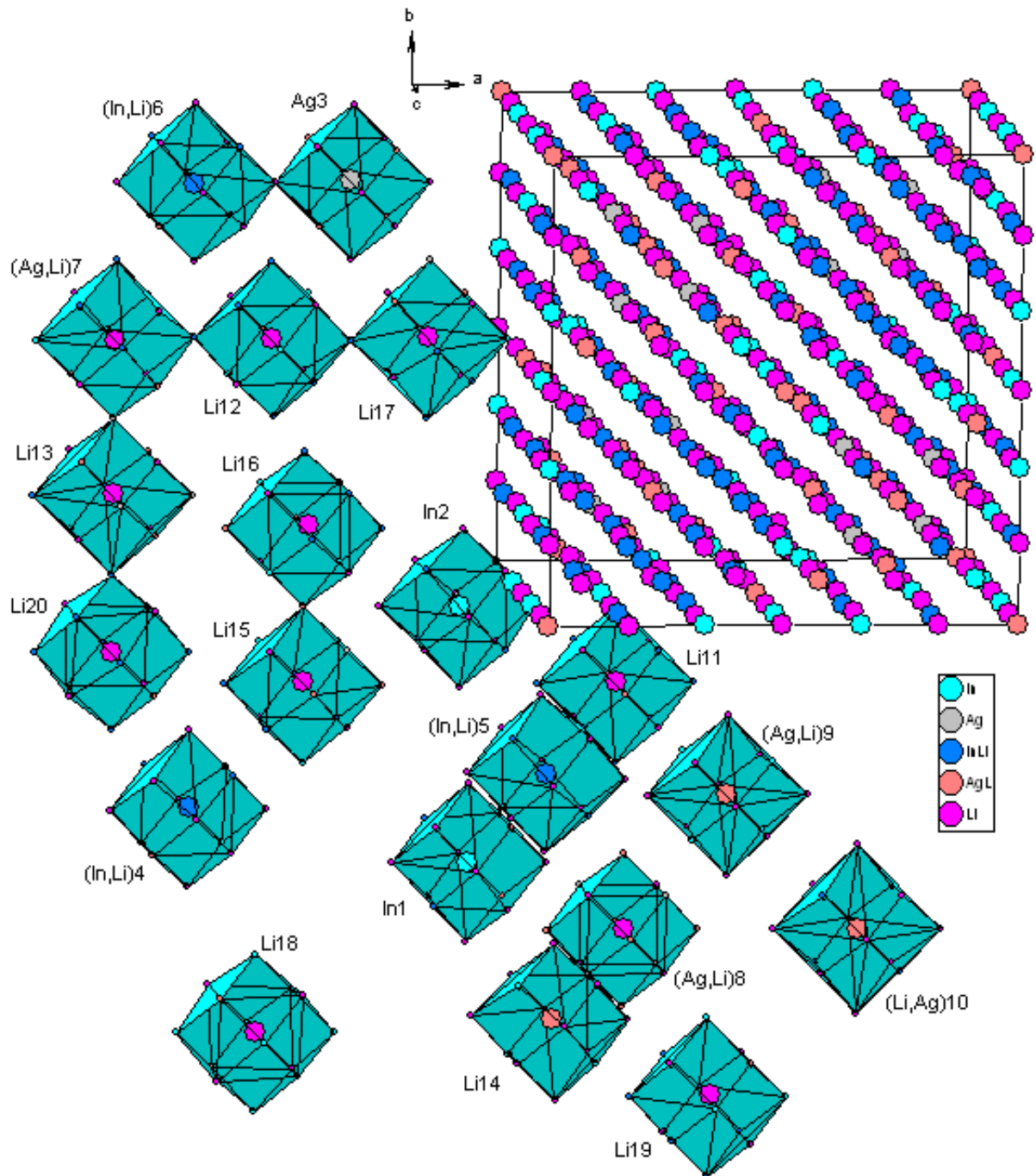


Рис. 4.5. Елементарна комірка та КБ атомів у структурі сполуки $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$

Табл 4.3. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_{278}(\text{In},\text{Ag})_{154}$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
M1	24 <i>f</i>	1,000	0,33285(6)	0	0	3,0(1)
M2	16 <i>e</i>	1,000	0,91556(4)	0,91556(4)	0,91556(4)	3,0(1)
(M+Li)3	48 <i>h</i>	0,544-In 0,456-Li	0,16612(6)	0,16612(6)	0,00385(11)	3,1(1)
(M+Li)4	48 <i>h</i>	0,753-In 0,247-Li	0,08185(4)	0,08185(4)	0,25182(7)	3,4(1)
(M+Li)5	16 <i>e</i>	0,765-In 0,235-Li	0,33117(6)	0,33117(6)	0,33117(6)	2,1(1)
M6	16 <i>e</i>	1,000	0,66583(5)	0,66583(5)	0,66583(5)	2,8(1)
(M+Li)7	24 <i>g</i>	0,539-Ag 0,461-Li	0,58884(13)	1/4	1/4	3,0(1)
(M+Li)8	4 <i>c</i>	0,820-Ag 0,180-Li	1/4	1/4	1/4	3,7(1)
(Li+M)9	16 <i>e</i>	0,571-Li 0,429-Ag	0,58337(11)	0,58337(11)	0,58337(11)	3,1(1)
(Li+M)10	4 <i>a</i>	0,800-Li 0,200-Ag	0	0	0	3,3(1)
Li11	48 <i>h</i>	1,000	0,0837(6)	0,0837(6)	0,7437(12)	4,2(6)
Li12	48 <i>h</i>	1,000	0,1681(7)	0,1681(7)	0,5029(14)	4,2(6)
Li13	24 <i>g</i>	1,000	0,0708(12)	1/4	1/4	4,2(6)
Li14	24 <i>f</i>	1,000	0,1708(13)	0	0	4,2(6)
Li15	16 <i>e</i>	1,000	0,8324(16)	0,8324(16)	0,8324(16)	4,2(6)
Li16	16 <i>e</i>	1,000	0,0778(11)	0,0778(11)	0,0778(11)	4,2(6)
Li17	16 <i>e</i>	1,000	0,1667(14)	0,1667(14)	0,1667(14)	4,2(6)
Li18	16 <i>e</i>	1,000	0,4094(11)	0,4094(11)	0,4094(11)	4,2(6)
Li19	4 <i>b</i>	1,000	1/2	1/2	1/2	4,2(6)
Li20	4 <i>d</i>	1,000	3/4	3/4	3/4	4,2(6)

Раніше було описано як в системі Li-Au-In утворюється аналогічний твердий розчин Au, як і Ag в бінарній фазі Цинтля LiIn. Логічно було припустити й утворення ізоструктурної сполуки до $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$ в системі Li-Au-In, а також перевірити, чи має вона область гомогенності [372,387,409]. Для цього були виготовлені чотири сплави, які охоплюють область існування потенційної ізоструктурної сполуки до $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$, $6 \times 6 \times 6$ кратної надструктури до СТ W: $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,05}\text{In}_{0,30}$, $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,07}\text{In}_{0,28}$, $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,10}\text{In}_{0,25}$ та $\text{Li}_{0,643}\text{Au}_{0,093}\text{In}_{0,264}$ (відповідно $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$, $\text{Li}_{281}\text{Au}_{30}\text{In}_{121}$, $\text{Li}_{280}\text{Au}_{43}\text{In}_{108}$ та $\text{Li}_{278}\text{Au}_{40}\text{In}_{114}$). Сплави складу $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,05}\text{In}_{0,30}$ та $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,07}\text{In}_{0,28}$ є однофазними зі структурою аналогічною $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$, а сплави $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,10}\text{In}_{0,25}$ та $\text{Li}_{0,643}\text{Au}_{0,093}\text{In}_{0,274}$ – виявились двофазними і крім основної фази містили невеликі кількості додаткової фази Цинтля. Структурні деталі після уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$ методом Рітвельда за порошковою дифрактограмою сплаву $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,05}\text{In}_{0,30}$ (ПГ F-43m, $a = 19,9970(2) \text{ \AA}$) підсумовані в табл. 4.4, а спостережувані та розраховані профілі показані на рис. 4.6.

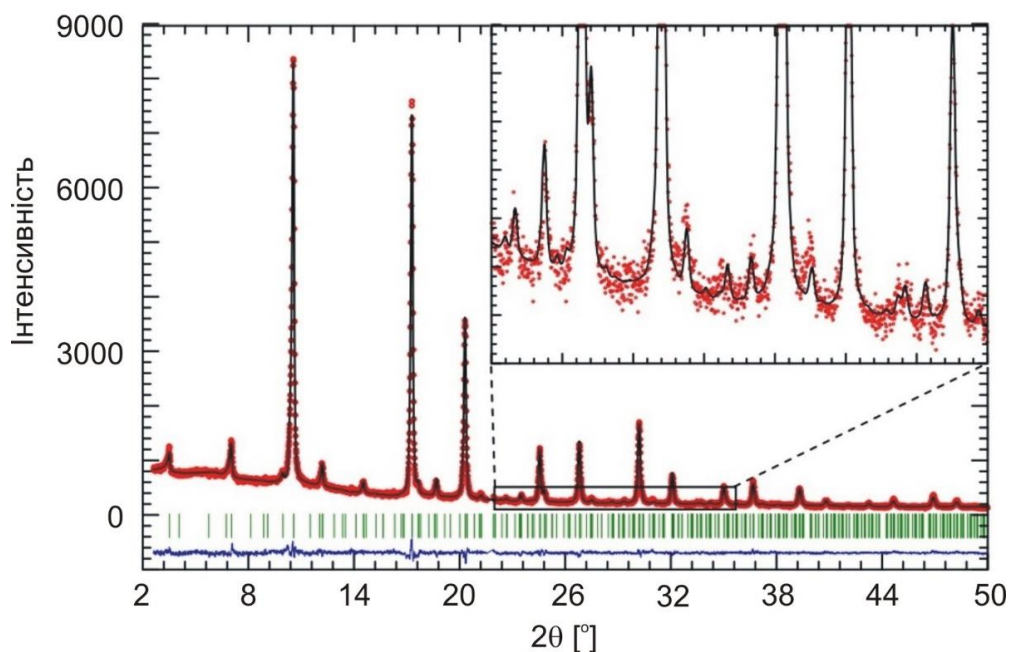


Рис. 4.6. Спостережена та розрахована порошкова дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,05}\text{In}_{0,30}$ як представника варіанту кубічної надструктури $n \times n \times n$, $n = 6$, СТ W. На вставці показано масштабування області низької інтенсивності з деякими хоч і слабкими, але однозначними надструктурними відбиттями

Табл 4.4. Координати атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
M1	24 <i>f</i>	0,940-In, 0,060-Au	0,3280	0	0	2,3(1)
M2	16 <i>e</i>	0,940-In, 0,060-Au	0,9145	0,9145	0,9145	2,5(1)
M3	48 <i>h</i>	0,520-In, 0,480-Li	0,1679	0,1679	0,0007	2,5(1)
M4	48 <i>h</i>	0,940-In, 0,060-Li	0,0827	0,0827	0,2505	2,1(1)
M5	16 <i>e</i>	0,646-In, 0,354-Li	0,3266	0,3266	0,3266	2,5(1)
M6	16 <i>e</i>	0,387-Li, 0,353-Au, 0,260-In	0,6669	0,6669	0,6669	2,4(1)
M7	24 <i>g</i>	0,731-Li, 0,158-Au, 0,111-In	0,5844	1/4	1/4	3,0(1)
M8	4 <i>c</i>	0,748-Au, 0,252-In	1/4	1/4	1/4	2,5(1)
M9	16 <i>e</i>	0,673-Li, 0,198-Au, 0,129-In	0,5794	0,5794	0,5794	3,2(1)
M10	4 <i>a</i>	0,941-Li, 0,042-Au, 0,017-In	0	0	0	3,4(1)
Li11	48 <i>h</i>	1,000	0,0833	0,0833	0,7500	4*
Li12	48 <i>h</i>	1,000	0,1667	0,1667	0,5000	4*
Li13	24 <i>g</i>	1,000	0,0833	1/4	1/4	4*
Li14	24 <i>f</i>	1,000	0,1667	0	0	4*
Li15	16 <i>e</i>	1,000	0,8333	0,8333	0,8333	4*
Li16	16 <i>e</i>	1,000	0,0833	0,0833	0,0833	4*
Li17	16 <i>e</i>	1,000	0,1667	0,1667	0,1667	4*
Li18	16 <i>e</i>	1,000	0,4167	0,4167	0,4167	4*
Li19	4 <i>b</i>	1,000	1/2	1/2	1/2	4*
Li20	4 <i>d</i>	1,000	3/4	3/4	3/4	4*

*Значення теплового параметру не уточнялось

На жаль, із жодного зі сплавів з Au не вдалось отримати монокристал належної якості для отримання масиву даних на монокристалльному дифрактометрі. Координати атомів в табл. 4.3 були взяті з моделі уточненої структури монокристалного дослідження $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$. Слід зауважити, що у випадку сплаву з Au, розрізнення атомів Au та In за допомогою рентгенівської дифракції є значно надійнішим, ніж у випадку сплаву з Ag. Таким чином, надійні результати щодо заповненості ПСТ можна отримати навіть за допомогою рентгенівської порошкової дифракції у випадку Au-вмісних сплавів з деякими обмеженнями через недостатнє визначення великої кількості структурних параметрів порівняно з обмеженою інформацією, спричинене значним перекриттям піків на картині порошкової дифракції. Для уточнення кристалічної структури було прийнято два обмеження: по-перше, по аналогії з Ag-вмісною сполукою, структуру якої було визначено на основі даних дифракції монокристалу, було надійно розділені ПСТ зайняті літієм та важкими металами; по-друге, загальний склад сполуки визначався співвідношенням кількостей вихідних компонентів. Щоб відповідати цим двом обмеженням, деякі ПСТ, зайняті атомами In потребують певних домішок Au, а деякі ПСТ, зайняті атомами Au – домішок In, окрім тих ПСТ в структурі моделі для Ag-вмісної сполуки, де атоми In та Ag не можна було надійно відрізнити за дифракцією рентгенівських променів. Слід звернути увагу, що координати для ПСТ, які займають виключно атоми літію Li11–Li20 у табл. 4.3, не були уточнені для Au-вмісної сполуки, а представляють ідеалізовані позиції, отримані від основної структури типу W, на відміну від Ag-вмісної сполуки, де ці координати були уточнені на основі даних дифракції монокристалу (табл. 4.3). Для двохфазних сплавів складу $\text{Li}_{0,65}\text{Au}_{0,10}\text{In}_{0,25}$ і $\text{Li}_{0,643}\text{Au}_{0,093}\text{In}_{0,264}$ параметр елементарної комірки основної фази був уточнені до $a = 19,9233(4)$ Å (0,10 Au) і $a = 19,864(1)$ Å (0,093 Au), відповідно.

Останнім представником Класу 2 в цій роботі є СТ $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$.

Особливістю цього СТ в порівнянні з попередніми є те, що він не належить до кубічної сингонії. Кристалічна структура була визначена методом

монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE) [410,411]. Дані про кристалічну структуру та уточнення структури підсумовані в табл. Д.2.5. Уточнення кристалічної структури показало, що новий СТ є надструктурою до СТ $\text{La}_{13}\text{Sn}_5$ (ПГ $P-3m1$, $a = 4,7170(7) \text{ \AA}$, $c = 17,077(3) \text{ \AA}$). Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ приведені в табл. 4.5. Елементарна комірка та КБ атомів показані на рис. 4.7. Усі ці КБ є ромбододекаедрами з КЧ = 14.

Табл 4.5. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{ нм}^2$
Sn1	$2d$	1	$2/3$	$1/3$	0,38861(4)	1,66(2)
Sn2	$2d$	1	$2/3$	$1/3$	0,22148(4)	1,67(2)
Sn3	$1a$	1	0	0	0	1,09(3)
Al1	$2d$	1	$2/3$	$1/3$	0,55327(17)	1,29(6)
Al2	$2c$	1	0	0	0,16567(18)	2,38(8)
Li1	$2d$	1	$2/3$	$1/3$	0,0701(11)	2,3(4)
Li2	$2d$	1	$2/3$	$1/3$	0,7209(9)	2,2(3)
Li3	$2d$	1	$2/3$	$1/3$	0,8807(16)	2,6(8)
Li4	$1b$	1	0	0	$1/2$	2,0(6)
Li5	$2c$	1	0	0	0,3309(9)	2,2(3)

Отриману з досліджень монокристалу модель структури було повністю підтверджено методом порошку за дифрактограмою, отриманою на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (Мо $K\alpha$ випромінювання, режим Дебая-Шеррера, капіляр діаметром 0,3 мм) (рис. Д.3.11).

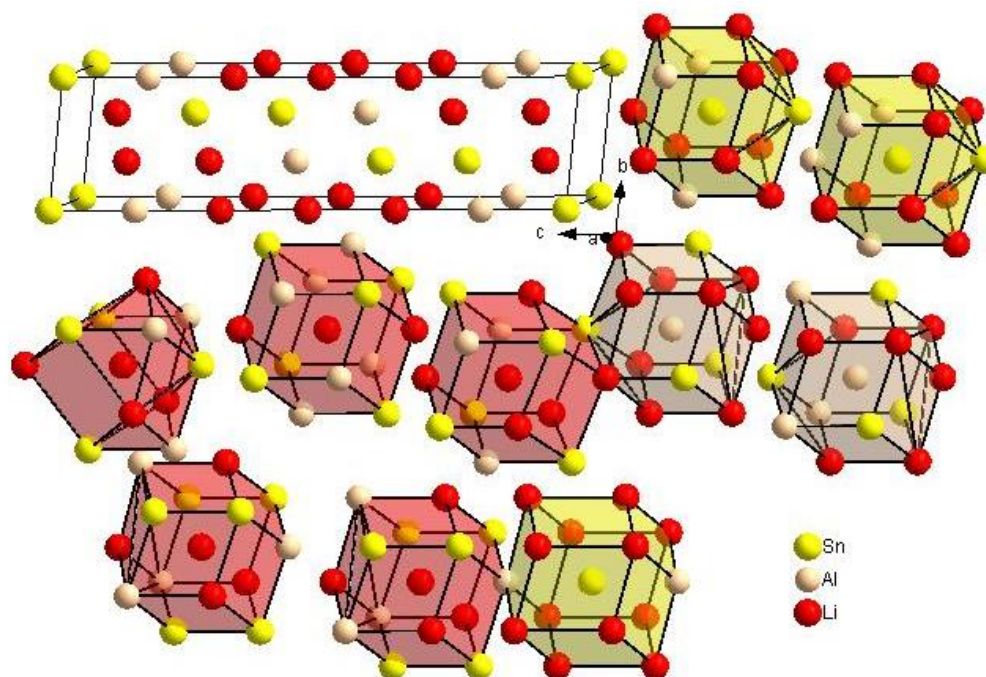


Рис. 4.7. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$

4.2. Структурні типи, які належать Класу 5.

Наступний як за класифікацією П.І. Крип'якевича, так і за кількістю представників нових сполук в системах Li-T-M є Клас 5, кий характеризується ікосаедричною координацією атомів найменшого розміру ($\text{КЧ} = 12$).

Першим типовим представником цього класу є структура сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$), кристалічна структура якої була визначена методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE, ПГ $P4/mbm$, $a = 12,696(2) \text{ \AA}$, $c = 4,982(1) \text{ \AA}$) [407,412,413]. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$) та її уточнення наведено в табл. Д.2.6, а уточнені параметри атомів і теплових коливань – у табл. 4.6

Окрім дещо деформованих ікосаедрів для атомів Cu1 та статистичних сумішей M2 та M3, які утворюють атоми купруму та алюмінію, спостерігається утворення деформованого ікосаедра з двома додатковими атомами для статистичної суміші M4, яку утворюють атоми купруму та алюмінію ($\text{КЧ} = 14$). Збільшення КЧ з 12 до 14 можна пояснити збільшенням кількості атомів більшого розміру в статистичній суміші, а саме алюмінію.

Табл 4.6. Координати атомів та коефіцієнти теплового колювання в структурі сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$)

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Cu1	16l	1	0,2418(1)	0,02247(9)	0,2494(4)	1,21(4)
M2	4g	0,763(5)Al+ 0,237(5)Cu	0,1390(3)	0,6390(3)	0	0,9(2)
M3	8j	0,773(6)Al+ 0,227(6)Cu	0,0932(3)	0,1172(3)	1/2	1,4(2)
M4	8i	0,95(5)Al+ 0,05(5)Cu	0,1535(4)	0,1948(4)	0	0,8(1)
Al5	4h	1	0,0731(4)	0,5731(4)	1/2	1,2(2)
Al6	2a	1	0	0	0	1,1(3)
Li1	4g	1	0,586(2)	0,086(2)	0	2
Li2	4h	1	0,642(2)	0,142(2)	1/2	2
Li3	4h	1	0,218(2)	0,718(2)	1/2	2

Елементарні комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) показані на рис. 4.8.

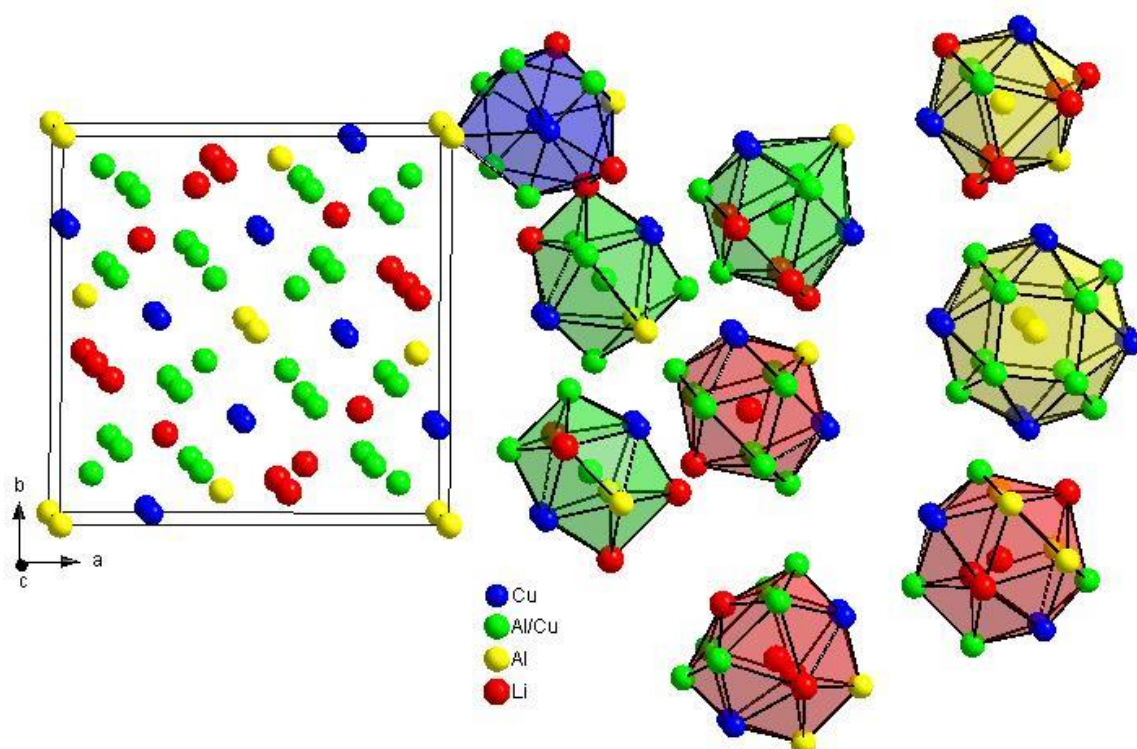


Рис. 4.8. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$)

Кристалічну структуру наступного представника Класу 5, сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), також визначено методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE, ПГ $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 4,935(1) \text{ \AA}$, $c = 18,380(4) \text{ \AA}$) [407,414]. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$) та її уточнення наведено в табл. Д.2.7, уточнені параметри атомів і теплових коливань – у табл. 4.7. Елементарні комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$) показані на рис. 4.9.

Табл 4.7. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$)

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{ нм}^2$
M1	$4f$	0,847(4)Al+ 0,153(4)Cu	1/3	2/3	0,6774(2)	0,97(9)
M2	$2a$	0,728Al(4)+ 0,272(4)Cu	0	0	0	1,2(1)
Cu3	$12k$	1	0,1674(2)	0,3347(3)	0,11806(3)	1,21(3)
Li1	$2b$	1	0	0	1/4	2*
Li2	$2c$	1	1/3	2/3	1/4	2*
Li3	$4f$	1	1/3	2/3	0	2*

*Значення теплового параметру не уточнялось

Структура сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$) виводиться зі СТ K_7Cs_6 [415]. Ікосаедр є КБ для атомів купруму, тоді як для статистичних сумішей атомів купруму та алюмінію є два види КБ: якщо для статистичної суміші M2 ними є злегка деформовані ікосаедри, то для M1 це гексагональні антипризми з двома додатковими атомами (КЧ = 14). Як і у випадку попередньої сполуки, $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$), збільшення КЧ можна пояснити збільшенням кількості атомів більшого розміру (алюмінію) в статистичній суміші.

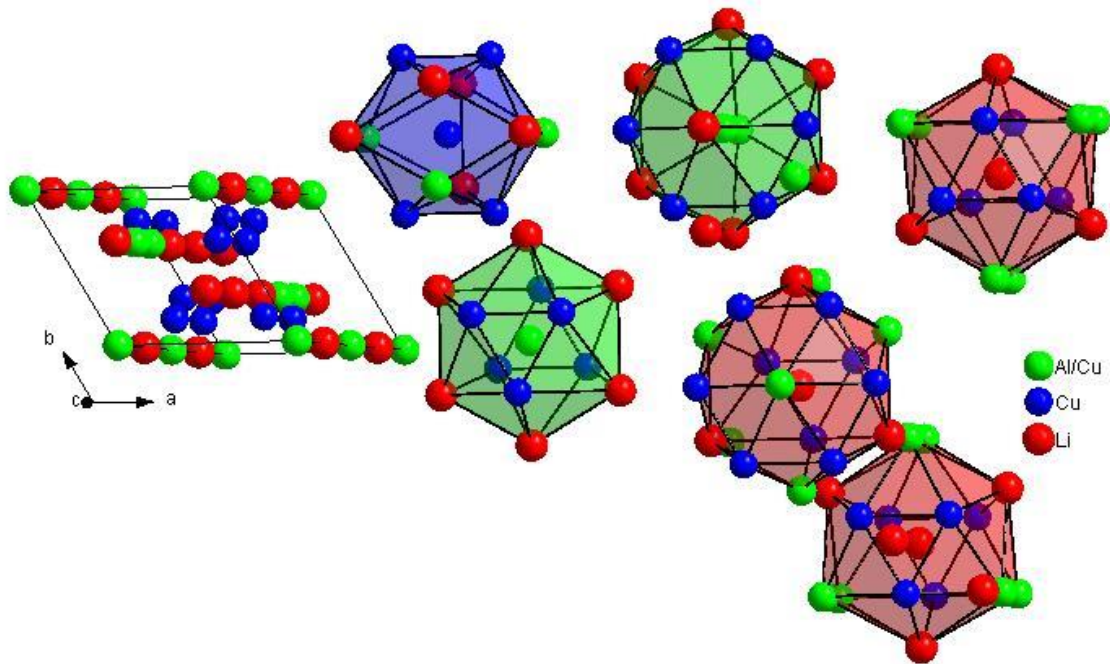


Рис. 4.9. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$)

Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ була визначена методом монокристалу (дифрактометр Bruker Карра APEXII з CCD детектором, ПГ $Fm\bar{3}m$, $a = 4,9484(7) \text{ \AA}$, $b = 8,4367(7) \text{ \AA}$, $c = 29,171(1) \text{ \AA}$) і додатково уточнена методом порошку (STOE STADI P) [416,417]. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ та її уточнення наведено в табл. Д.2.8, уточнені параметри атомів і теплових коливань – у табл. 4.8. Елементарні комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ показані на рис. 4.10.

Сполука $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ є представником нового СТ, який виводиться зі СТ CuAl_2 [418]. На відміну від сполук $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) та $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), які були розглянуті раніше, в структурі сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ не виявлено утворення статистичних сумішей атомів купруму та алюмінію. Усі три атоми купруму мають КБ у вигляді ікосаедрів, однак, слід зауважити, що для у КБ атома Cu_2 відсутня одна вершина, і тому його КЧ = 11. Досить цікавим є КБ для статистичної суміші атомів купруму та літію, який можна розглядати як гібрид ікосаедра та гексагональної призми з додатковим атомом,

для якого КЧ = 15. Таке збільшення КЧ можна пояснити тим, що в статистичній суміші поряд з атомами найменшого розміру (купруму) є атоми найбільшого розміру, а саме літію.

Табл 4.8. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Cu1	8e	1	1/4	1/4	0	1,2(2)
Cu2	16j	1	1/4	1/4	0,66754(6)	1,0(3)
Cu3	4a	1	0	0	0	1,2(1)
M4	8i	0,42(1) Cu + 0,58(1) Li	0	0	0,1801(2)	0,9(2)
Al5	8i	1	0	0	0,6337(3)	1,4(2)
M6	8i	0,69(3) Al + 0,31(3) Li	0	0	0,5397(3)	1,5(3)
Li7	16m	1	0	0,670(3)	0,5873(9)	2,1(5)
Li8	8i	1	0	0	0,272(1)	2,3(7)
Li9	8c	1	1/4	1/4	1/4	2,0(5)

Для сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ була також проведено уточнення кристалічної структури методом Рідвельда з кращою статистикою параметрів елементарної комірки за порошковою дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Al}_{25}$: $a = 4,9518(1) \text{ \AA}$, $b = 8,4458(2) \text{ \AA}$, $c = 29,166(1) \text{ \AA}$ ($R_B = 0,0686$, $R_F = 0,0946$). (рис. Д.3.12).

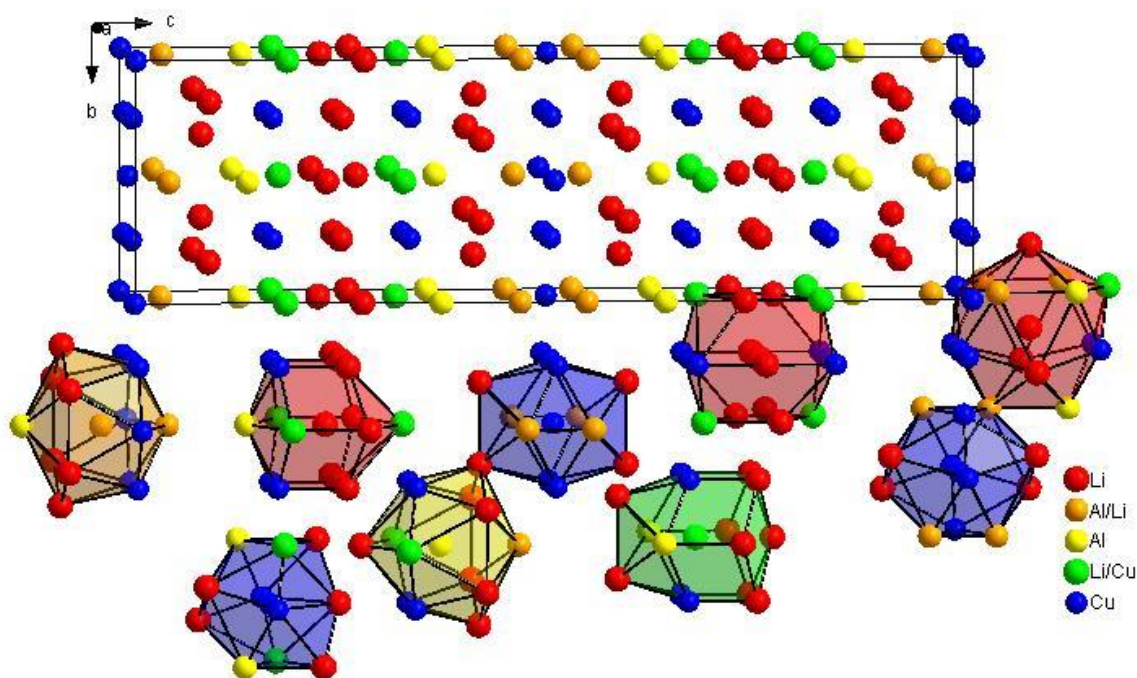


Рис. 4.10. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$

Кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ було визначено методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE, ПГ $R-3m$, $a = 4,9301(8) \text{ \AA}$, $c = 27,561(6) \text{ \AA}$) [407,419,420]. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ та її уточнення наведено в табл. Д.2.9, уточнені параметри атомів і теплових коливань – у табл. 4.9.

Табл. 4.9. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
M1	$18h$	0,322(13)Al+ 0,678(13)Cu	0,49970(9)	0,50030(9)	0,41177(3)	1,81(8)
M2	$3a$	0,868(13)Al + 0,132(13)Cu	0	0	0	2,12(16)
Al3	$6c$	1	0	0	0,45141(10)	1,77(13)
Li4	$6c$	1	0	0	0,1649(10)	3,7(6)
Li5	$6c$	1	0	0	0,3524(7)	2,5(4)

Елементарні комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ показані на рис. 4.11.

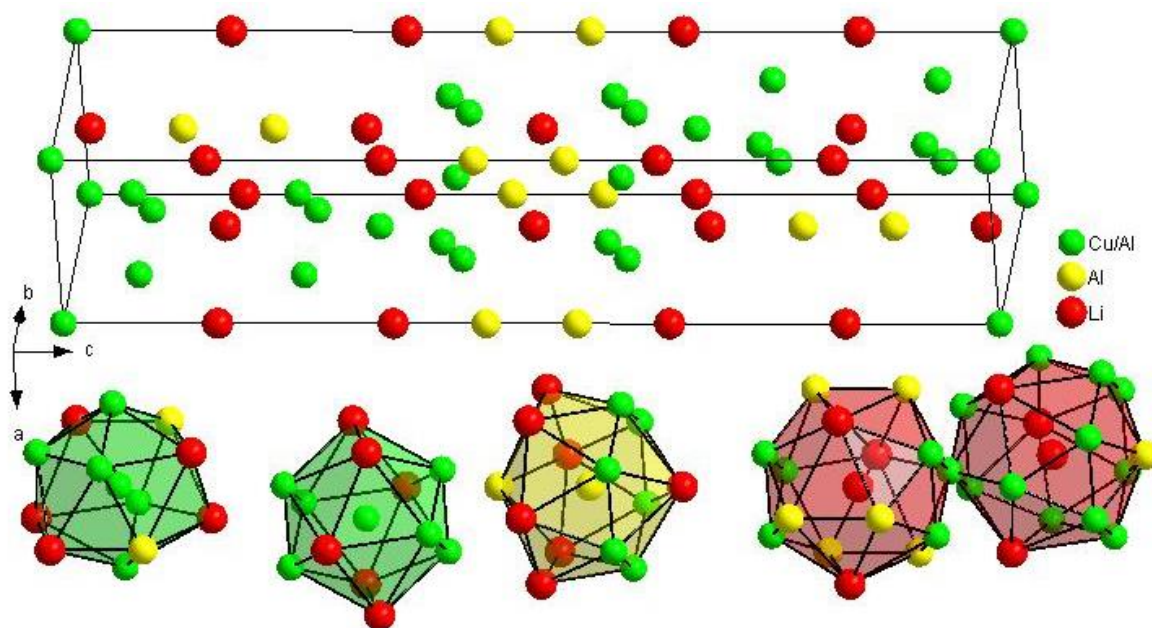


Рис. 4.11. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$

Особливістю цієї сполуки є те, що атоми купруму містяться лише в статистичних сумішах з атомами алюмінію і хоча склад цих статистичних сумішей суттєво відрізняється, то на відміну від попередніх сполук КБ залишаються однаковими – ікосаедрами, що абсолютно чітко відповідає класу 5 класифікації П.І. Крип'якевича.

Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ визначена методом монокристалу (дифрактометр Bruker Карра АРЕХІІ, ПГ $Cmmm$, $a = 5,079(2)$ Å, $b = 8,620(1)$ Å, $c = 12,933(3)$ Å) [421]. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ та її уточнення наведено в табл. Д.2.10, уточнені параметри атомів і теплових коливань – у табл. 4.10. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ показані на рис. 4.12. Кристалічна структура цієї сполуки є похідною від фаз Лавеса.

Фактично, структуру сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ можна розглядати як перехідну між Класом 5 та Класом 8 класифікації П.І. Крип'якевича, оскільки як для атомів купруму, так і статистичних сумішей атомів купруму та атомів літію характерні два типи КБ: ікосаедри, які відповідають Класу 5 та тетрагональні призми з двома додатковими атомами, які відповідають Класу 8, КЧ = 8.

Табл 4.10. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Cu1	4e	1	1/4	1/4	0	0,8(4)
Cu2	8m	1	1/4	1/4	0,3338(3)	0,6(3)
M3	8n	0,80(2) Al + 0,20(2) Li	0	0,3183(3)	0,1660(2)	1,48(7)
M4	4j	0,80(2) Al + 0,20(2) Li	0	0,3163(5)	1/2	1,2(1)
M5	4k	0,68(1) Al + 0,32(1) Li	0	0	0,2727(3)	1,2(1)
M6	2b	0,42(2) Cu + 0,58(2) Li	1/2	0	0	1,3(1)
M7	4l	0,68(2) Cu + 0,32(2) Li	0	1/2	0,3316(2)	0,7(7)
Li8	2a	1	0	0	0	2,6(7)
Li9	2d	1	0	0	1/2	2,7(7)

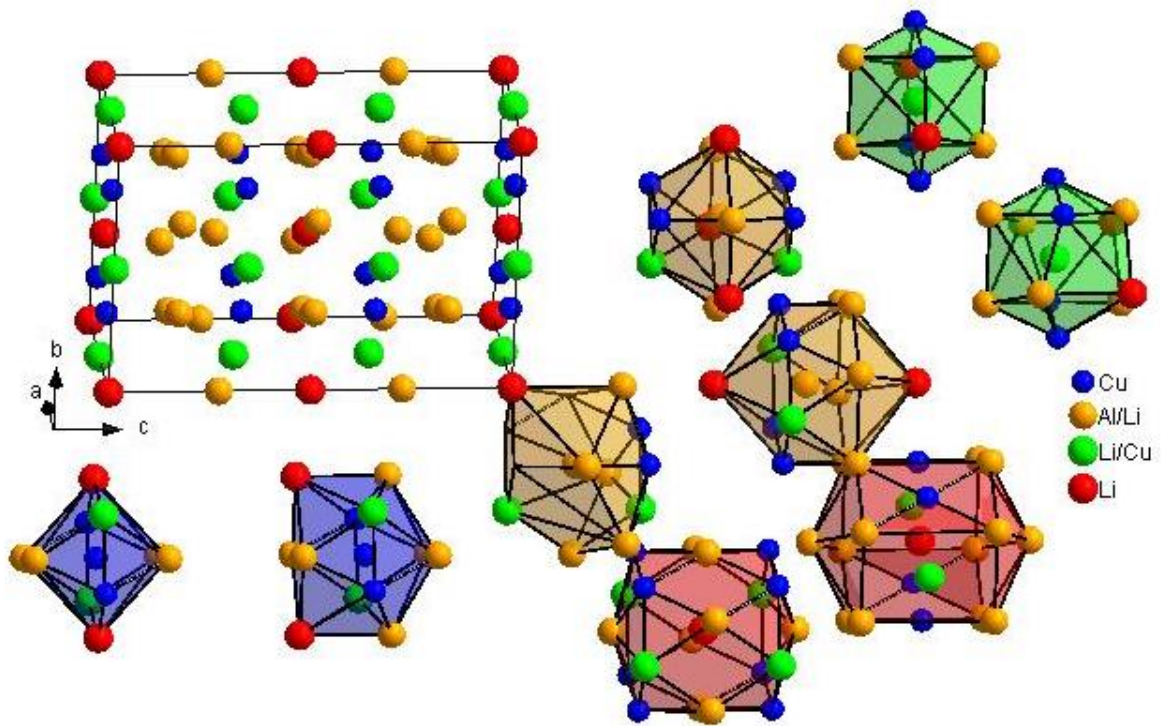


Рис. 4.12. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$

4.3. Структурні типи, які належать Класу 8

В кінці попереднього розділу було розглянуто сполуку $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$, для атомів найменшого розміру якої, поряд з ікосаедричною координацією атомів найменшого розміру (Клас 5) спостерігається утворення КБ у вигляді КБ тетрагональної призми з додатковими атомами (Клас 8).

Кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17$, $y = 0,12$) визначили методом монокристалу (дифрактометр KUMA KM-4, ПГ $P2_1/m$, $a = 3,701(1) \text{ \AA}$, $b = 3,669(1) \text{ \AA}$, $c = 7,581(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103,70(3)^\circ$) [422,423]. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17$, $y = 0,12$) та її уточнення наведено в табл. Д.2.11, а уточнені атомні параметри наведено в табл. 4.11. Кристалічна структура цієї сполуки є антитипом до СТ CaSb_2 [424] і тому під час дослідження монокристалу спостерігалось її двійникування з бінарним силіцидом ZrSi_2 [425], який також кристалізується у СТ CaSb_2 . Вміст елементарної комірки та КБ в структурі сполуки $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17$, $y = 0,12$) представлені на рис. 4.13.

Табл 4.11. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17, y = 0,12$)

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Zr1	$2e$	1	0,725(1)	1/4	0,4489(5)	1,1(1)
M1	$2e$	0,84(1) Zr + 0,17(1) Li	0,067(1)	1/4	0,1357(7)	1,4(1)
M2	$2e$	0,88(5) Si + 0,12(5) Li	0,426(5)	1/4	0,853(2)	2,2(3)

В структурі цієї сполуки атомом найменшого розміру є силіцій, однак в ПСТ, яку він займає додатково у вигляді статистичної суміші знаходяться ще атоми літію. КБ для цієї статистичної суміші M2, як і для іншої статистичної суміші атомів цирконію та літію M1 є тетрагональні призми з двома додатковими атомами (КЧ = 10).

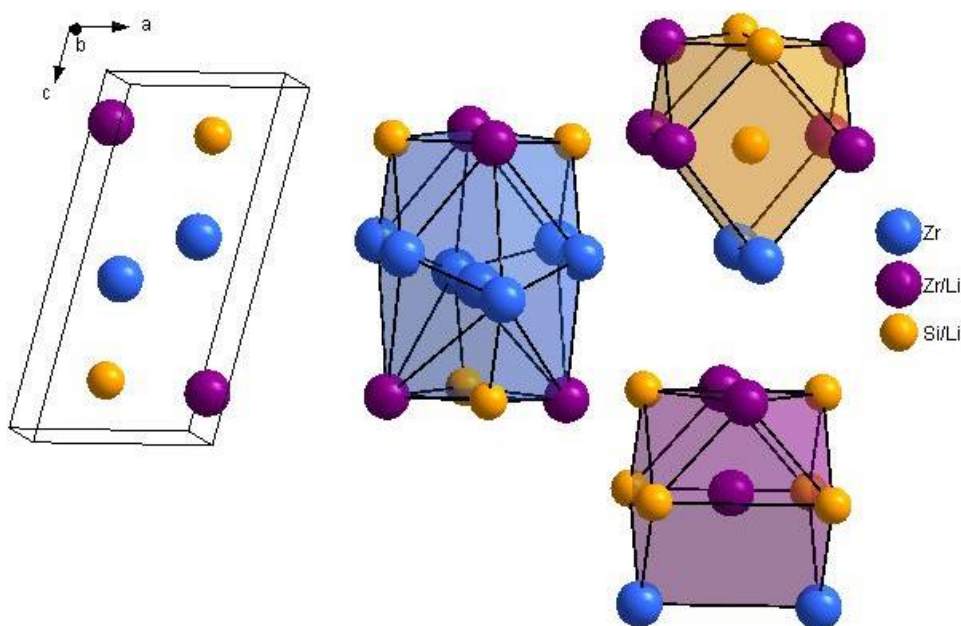


Рис. 4.13. Елементарна комірка та КБ в структурі сполуки $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17, y = 0,12$)

Кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ визначено методом монокристалу (дифрактометр ДАРЧ-1, ПГ $Cmcm$, $a = 3,769(1) \text{ \AA}$, $b = 9,898(2) \text{ \AA}$, $c = 3,757(1) \text{ \AA}$) [364]. Ця сполука кристалізується в новому структурному типі, який виводиться зі структурного типу CrB [426]. Дані про кристалічну

структуру сполуки $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ та її уточнення представлені в табл. Д.2.12, а уточнені параметри атомів сполуки в табл. 4.12. Елементарна комірка структуру сполуки $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ показані на рис. 4.14.

В структурі сполуки $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ для атома найменшого розміру силіцію КБ є тетрагональна призма з трьома додатковими атомами, з яких два атоми літію знаходяться навпроти граней, а один атом цирконію – навпроти ребра (КЧ = 11).

Табл. 4.12. Уточнені параметри атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Zr	4c	1	0	0,145(1)	1/4	1,2(1)
Li	4c	0,345	0	0,734(1)	1/4	2,7(3)
Si	4c	1	0	0,421(2)	1/4	1,6(1)

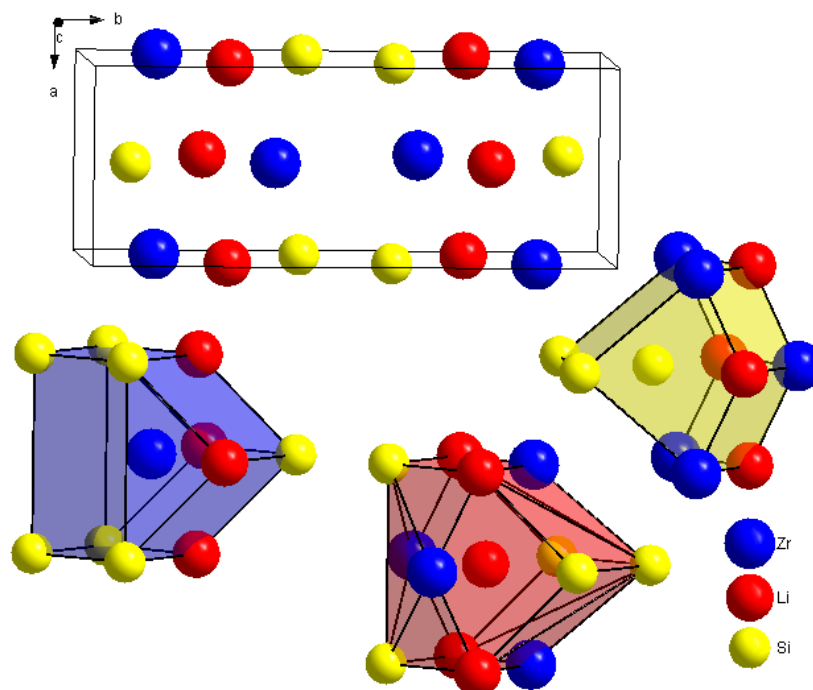


Рис. 4.14. Елементарна комірка та КБ в структурі сполуки $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$

Останньою з нових сполук, які належать до Класу 8 є сполука, яка представляє системи $\text{Li-M-M}'$, а саме $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{V}$. Кристалічну структуру цієї сполуки $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{V}$ визначено методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur від

Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE, ПГ $R3m$, $a = 4,4603(3) \text{ \AA}$, $c = 18,3197(11) \text{ \AA}$ [427]. Дані про кристалічну структуру та уточнення структури підсумовані в табл. Д.2.13.

Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ представлені в табл. 4.13. Елементарна комірка та КБ атомів показані на рис. 4.15.

У цій структурі КБ у вигляді дещо деформованої тетрагональної призми (КЧ = 8) характерний не лише для атомів бору, які є найменшими, але і для наступних за розміром атомів германію.

Табл 4.13. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{ нм}^2$
Ge1	$3a$	1	0	0	0,40695(9)	1,21(9)
Ge2	$3a$	1	0	0	0,26645(4)	1,07(8)
B3	$3a$	1	0	0	0,1244(12)	1,5(3)
Li4	$3a$	1	0	0	0,836(4)	1,8(2)
Li5	$3a$	1	0	0	0,7006(12)	1,8(2)
Li6	$3a$	1	0	0	0,9967(13)	1,8(2)
Li7	$3a$	1	0	0	0,541(3)	1,8(2)

Паралельно модель структури, отриману з досліджень монокристалу було уточнено і методом порошку за дифрактограмою, отриманою на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (Мо $K\alpha$ випромінювання, режим Дебая-Шеррера, капіляр діаметром 0,3 мм). Зразок був майже однофазний з незначними домішками невстановленої фази. Уточнення методом Рітвельда повністю підтвердило монокристалічну модель структури для тернарної фази $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$: $R_B = 0,0823$, $R_F = 0,0570$ (рис. Д.3.13). Також, щоб підтвердити точність складу, була виміряна густина сплаву об'ємним методом, і значення

2,88(2) г/см³ менше ніж на 2% відрізняється від густини, розрахованої за даними монокристалічного рентгенівського поміру (табл. Д.13).

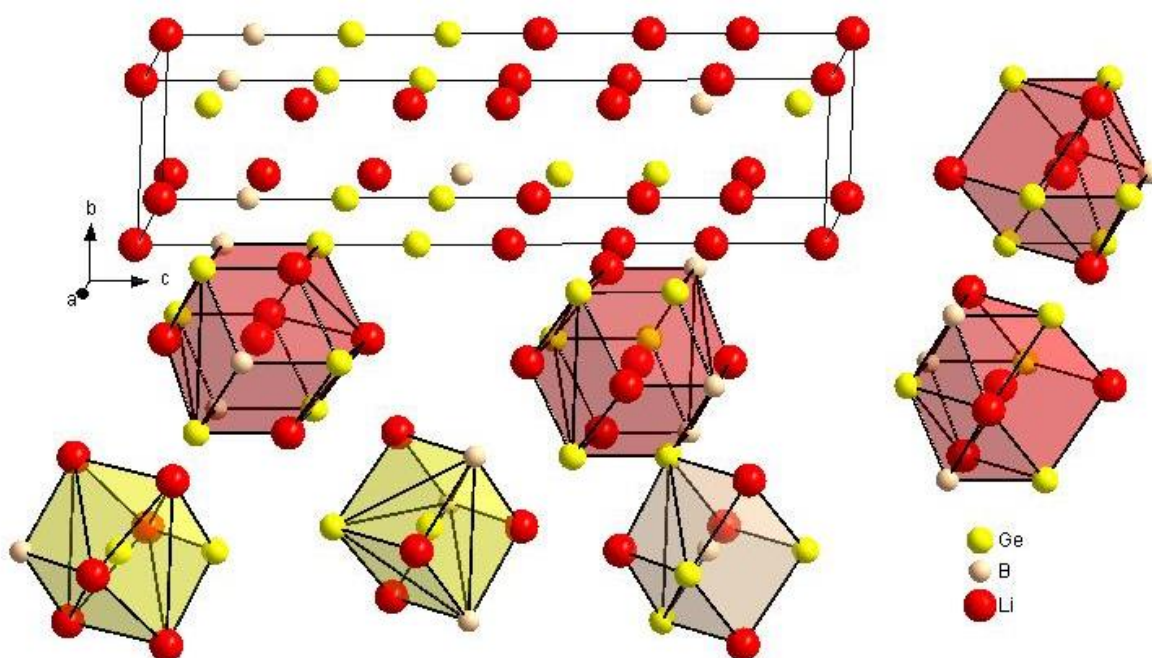


Рис. 4.15. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$

4.4. Структурні типи, які належать Класу 10

До сполук Класу 10, в структурах яких КБ атомів найменшого розміру має форму тригональної призми з можливими додатковими атомами, належать як сполуки нових СТ, так і ті, які кристалізуються у вже відомих та поширених СТ, зокрема: Li_2ZrSi (СТ ZnLi_2Si) [364], LiZrSi (СТ CdI_2) [364], LiZrGa (СТ YLiSn) [406] та $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,5}$ (СТ AlB_2) [406]. Тому, як і в двох попередніх підрозділах основна увага буде сконцентрована на нових структурних типах. Кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) було визначено методом монокристалу (дифрактометр Bruker Карра APEXII з CCD детектором, *Pnma*, $a = 9,325(3)$ Å, $b = 3,198(1)$ Å, $c = 8,043(3)$ Å, параметри елементарної комірки наведені для кімнатної температури) [428]. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) та її уточнення наведено в табл. Д.2.14, а уточнені координати атомів та еквівалентні параметри ізотропного зміщення приведені в табл. 4.14. Хоча монокристалні дослідження були проведенні за двох температур, 150 та 296 К, під час уточнення кристалічної структури цієї

сполуки були певні труднощі: параметр теплового зміщення Li в позиції 2a був значно меншим, ніж для Li в позиції 2e, що свідчило про те, що позиція 2a частково зайнята важчим атомом Ag або In. Співвідношення Li:Ag в ПСТ 2a було уточнено як 0,95(1):0,05(1). Після останнього циклу уточнення $R_1 = 0,0289$, а найвищий різницевий пік був додатково зменшений до $1,912 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Оскільки розсіювальна здатність рентгенівських променів для Ag та In дуже подібна, то заміна Ag на In у статистичній суміші з Li в ПСТ 2a була уточнена як Li:In = 0,95(1):0,05(1) за ідентичних параметрів, як і у випадку з Ag: $R_1 = 0,0289$ і найвищий різницевий пік $1,940 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Уточнений загальний склад у двох випадках не відрізняється більш ніж на 1%: $\text{Li}_{32,5}\text{Ag}_{17,5}\text{In}_{50}$ для $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) і $\text{Li}_{32,5}\text{Ag}_{16,7}\text{In}_{50,8}$ для $\text{Li}_{2-x}\text{AgIn}_{3+x}$ ($x = 0,05$). Згідно з розрахунками електронної структури та ELF (про що буде написано далі), позитивно зарядженими атомами є Li та Ag, а атоми In поляризовані негативно. Тому надано перевагу статистичній суміші Ag та Li в ПСТ 2a.

Табл 4.14. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0.05$)

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
296 K						
Ag	2e	1	1/4	0	0,1809(2)	1,9(1)
In1	4j	1	0,0223 (1)	1/2	0,3204(1)	1,7(1)
In2	2f	1	1/4	1/2	0,8727(2)	1,6(1)
M	2a	0,95(1) Li + 0,05(1) Ag	0	0	0	2,5(4)
Li	2e	1	1/4	0	0,537(4)	2,8(8)
150 K						
Ag	2e	1	1/4	0	0,1810(2)	1,2(1)
In1	4j	1	0,0222 (1)	1/2	0,3201(1)	1,1(1)
In2	2f	1	1/4	1/2	0,8729(2)	1,1(1)
M	2a	0,95(1) Li + 0,05(1) Ag	0	0	0	1,6(4)
Li	2e	1	1/4	0	0,533(4)	1,7(8)

Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) показані на рис. 4.16.

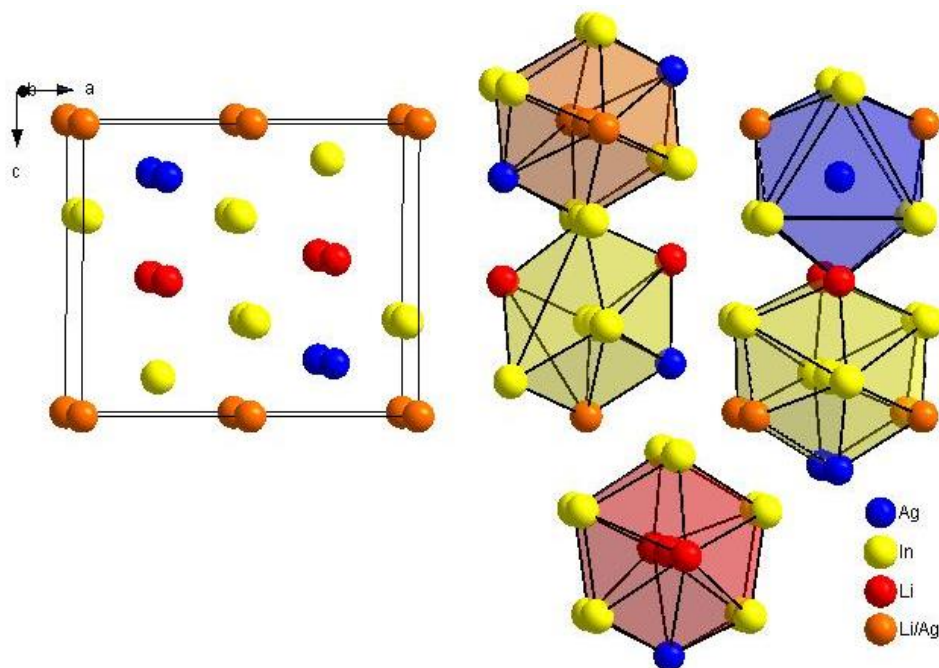


Рис. 4.16. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$)

КБ для атомів аргентуму, які є найменшими у цій сполуці, є тригональні призми з трьома додатковими вершинами перед бічними гранями (КЧ = 9). Усі міжатомні відстані за температури 150 К менші в порівнянні з міжатомними відстанями за температури 296 К.

Кристалічну структуру сполуки LiBC_3 визначено методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE, ПГ $P-6m2$, $a = 2,5408(3) \text{ \AA}$, $c = 7,5989(9) \text{ \AA}$). Дані про кристалічну структуру та уточнення структури підсумовані в табл. Д.2.15. [429,430]. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки LiBC_3 представлені в табл. 4.15. Елементарна комірка та КБ атомів показані на рис. 4.17. КБ для атомів найменшого розміру, бору та карбону, є тригональні призми з трьома додатковими атомами (КЧ = 9).

Табл 4.15. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки LiBC_3

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
C1	$1a$	1	0	0	0	2,83(19)
C2	$1d$	1	1/3	2/3	1/2	2,50(12)
C3	$1c$	1	1/3	2/3	0	2,95(11)
B1	$1b$	1	0	0	1/2	3,1(2)
Li1	$2i$	0,49	2/3	1/3	0.25	3,6(3)

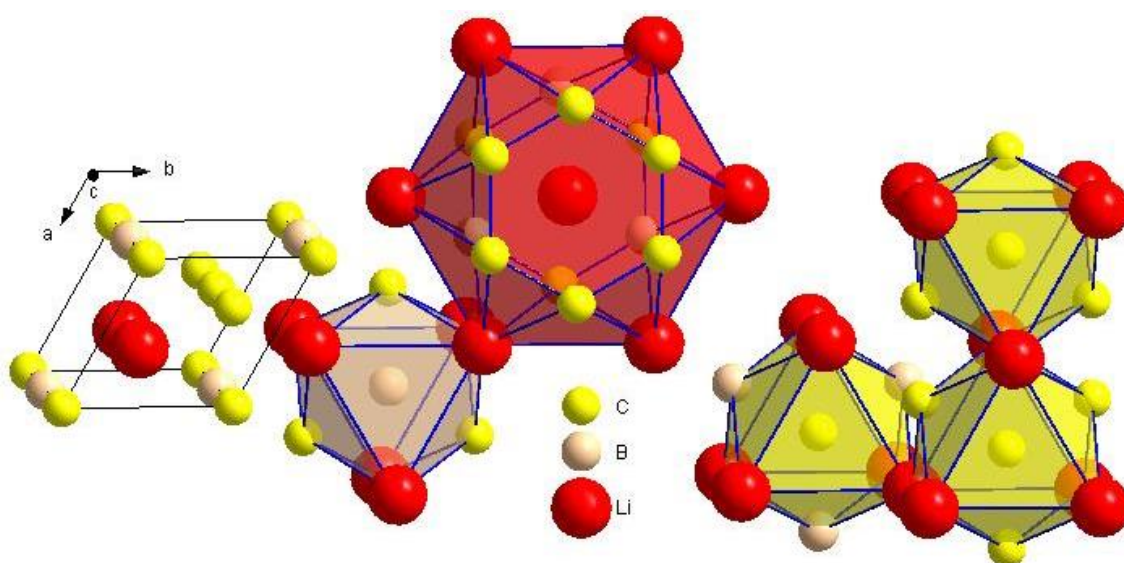


Рис. 4.17. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки LiBC_3

Кристалічну структуру сполуки LiB_2C_2 визначено методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur від Oxford Diffraction з Sapphire2 CCD детектором та джерелом випромінювання ENHANCE, ПГ $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 2,5930(3) \text{ \AA}$, $c = 22,680(1) \text{ \AA}$) [376]. Дані про кристалічну структуру та її уточнення підсумовані в табл. Д.2.16. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки LiB_2C_2 представлені в табл. 4.16. Елементарна комірка та КБ атомів показані на рис. 4.18.

Як і у випадку сполуки LiBC_3 , КБ для атомів найменшого розміру, бору та карбону, є тригональні призми з трьома додатковими атомами ($\text{КЧ} = 9$).

Табл 4.16. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки LiB_2C_2

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
C1	$2c$	1	$1/3$	$2/3$	$1/4$	2,19(12)
C2	$4f$	1	$1/3$	$2/3$	0,58281(14)	1,94(7)
B1	$2d$	1	$1/3$	$2/3$	$3/4$	2,49(15)
B2	$4f$	1	$1/3$	$2/3$	0,08405(16)	1,98(7)
Li1	$2a$	0,48	0	0	0	3,9(2)
Li2	$4e$	0,52	0	0	0,1655(6)	4,0(2)

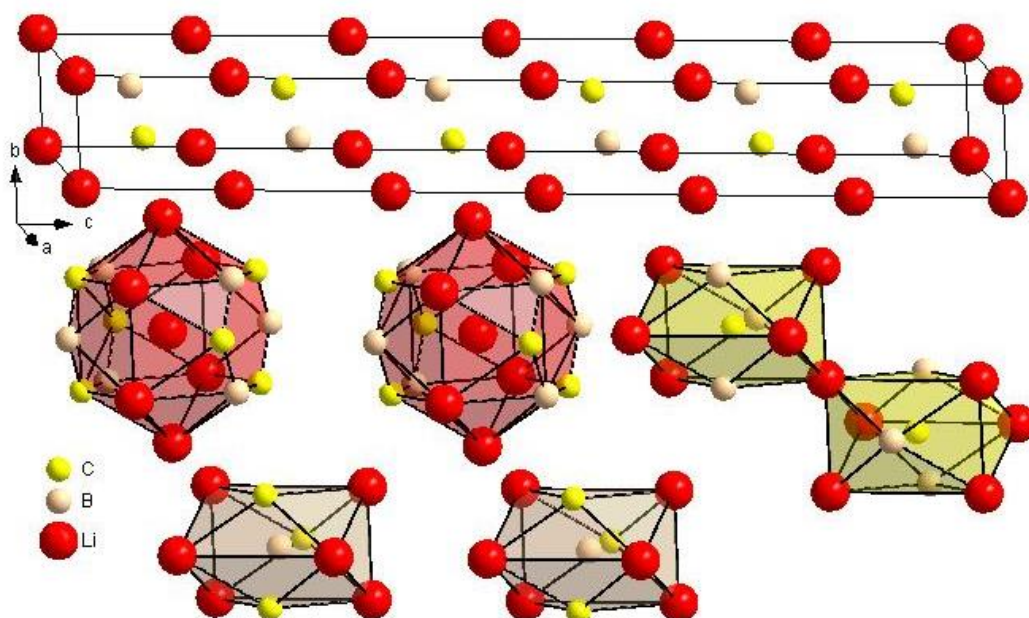


Рис. 4.18. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки LiB_2C_2

Остання сполука, яка розглядається в цьому розділі, це $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$, котру можна вважати перехідною між Класом 10 та Класом 13 класифікації П.І. Крип'якевича, оскільки для двох найменших атомів в цій структурі лише для атома карбону КБ є тригональна призма з додатковими атомами.

Кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ визначили методом монокристалу (дифрактометр Oxford Xcalibur3 з детектором CCD, ПГ $P-4m2$, $a = 4,1389(4) \text{ \AA}$, $c = 7,1055(11) \text{ \AA}$). Дані про кристалічну структуру та уточнення

структури підсумовані в табл. Д.2.17 [431]. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ представлені в табл. 4.16. Ементарна комірка та КБ атомів показані на рис. 4.19.

Як було згадано раніше, сполуку $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ важко на 100% віднести до Класу 10 класифікації П.І Крип'якевича, адже лише атом карбону має КБ у вигляді тригональної призми. Цей КБ варто розглянути детальніше, оскільки в цій тригональній призмі, утвореній атомами літію, дві бічні грані центровані також атомами, а третя – парюю атомів бору, і таким чином КЧ атома карбону збільшується з 9 до 10, порівняно із структурами сполук LiBC_3 та LiB_2C_2 . З іншого боку, можна розглядати КБ для атомного утворення $[-\text{B}-\text{C}-\text{B}-]$ і в цьому випадку КБ збільшується до 13-вершинника. Ще складнішою є інтерпретація КБ атома бору, яким є 8-вершинник.

Табл 4.16. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
C1	2g	1	0	1/2	0,2184(2)	1,89(13)
B2	4k	1	0,2424(2)	1/2	0,0501(2)	2,18(8)
Li3	1d	1	0	0	1/2	3,5(2)
Li4	1c	1	1/2	1/2	1/2	3,4(2)
Li5	2g	1	1/2	0	0,2113(4)	3,5(2)

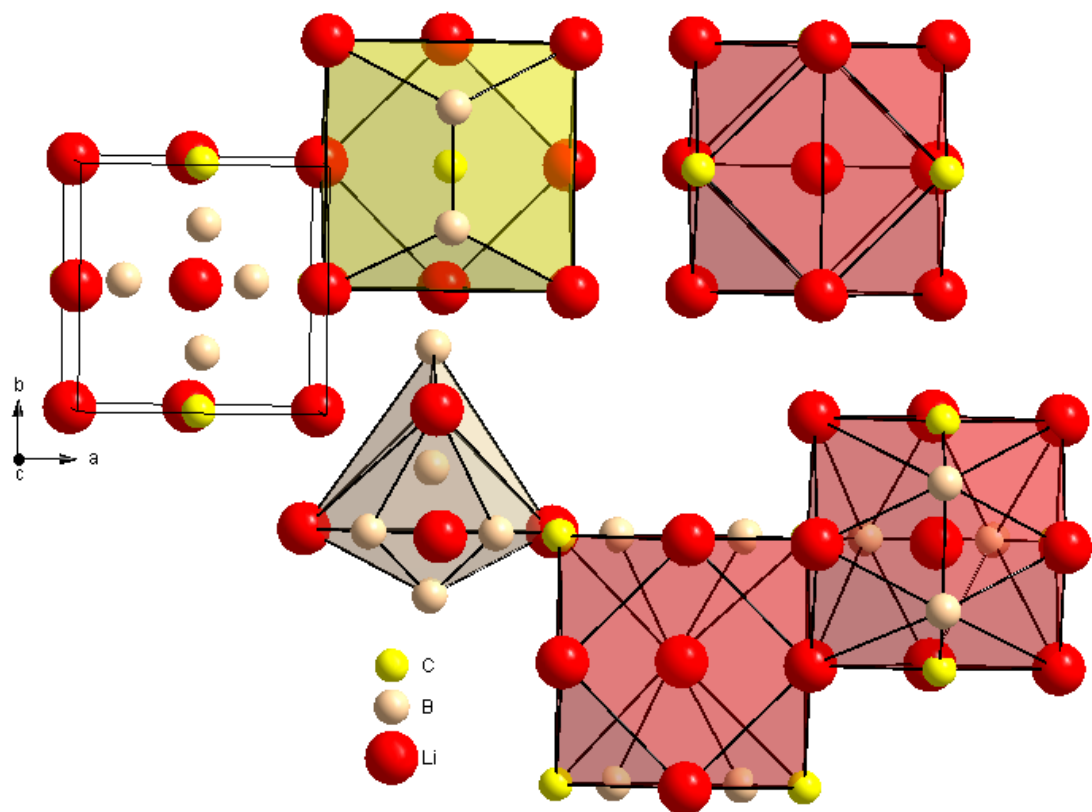


Рис. 4.19. Елементарна комірка та КБ атомів в структурі сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$

РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ

5.1. Сплави системи Li-Zn-Al як анодні матеріали хімічних джерел струму.

З різноманітних систем літій – *d*-метал – *p*-елемент для досліджень в якості анодного матеріалу в літійових джерелах струму ми зупинились на сплавах системи Li-Zn-Al [388,389,432-436]. Наразі літій-іонні акумулятори використовуються як джерело живлення стільникових телефонів та інших портативних електричних пристроїв, і, попит на них постійно зростає. Занепокоєння щодо джерел енергії в найближчому майбутньому, або для електромобілів, або для великомасштабних акумуляторів для накопичення електроенергії, перетворило розробку літій-іонних акумуляторних батарей у сферу зростання, яка зберігає значний імпульс для дослідницької діяльності. Існує три напрямки сучасних досліджень матеріалів для літійових батарей: анодні матеріали, електроліти та катодні матеріали [437]. У старих моделях літійових батарей як анодний матеріал використовувався чистий літій в таких системах: Li-SOCl₂, Li-MnO₂, Li-TiS₂, тощо [438]. В сучасних літій-іонних акумуляторах як анодно-активний матеріал використовується графітова матриця з розподіленням всередині літієм. В обох випадках існує проблема хімічної активності чистого літію. Цю проблему можна вирішити, використовуючи літійові сплави, які мають кращі технічні та енергетичні параметри. Основною метою представлених досліджень є розробка перспективних літійових сплавів, які є привабливими конструкційними матеріалами для анодів як в одноразових (первинних), так і в акумуляторних (вторинних) батареях завдяки високому електрохімічному потенціалу в поєднанні з низькою еквівалентною масою. Велику роль серед таких сплавів відіграють фази Цинтля, СТ типу NaTl, наприклад LiAl, який був першим комерційним продуктом як анодний матеріал [439]. Як вже згадувалось раніше, в системі Li-Zn-Al існує неперервний ряд твердого розчину зі структурою фази Цинтля СТ NaTl, і заміна атомів Al на атоми Zn могла покращити характеристики цього анодного матеріалу.

На перших етапах електрохімічні дослідження проводили в реальних джерелах струму дискового типу з площею електрода $1,65 \text{ см}^2$ і об'ємом $0,66 \text{ см}^3$ [388]. Літійвмісні сплави обробляли для отримання форми анода, поміщали в джерела струму або подрібнювали з наступним пресуванням у формі. Катодні матеріали (оксиди металів: MnO_2 , Ag_2O , V_2O_5 , MoO_3 , PbO_2 , CuO ; сульфіді: TiS_2 , FeS_2 , FeS та електропровідний полімер поліацетилен (ПАЦ)) також подрібнювали. Як електроліт використовували 1 М LiClO_4 , розчинений в органічному рідкому розчиннику γ -бутиролактоні (BL). Для анодних матеріалів у реальних дискових джерелах струму використовувалися літійові сплави зі складом із діапазону гомогенності суцільного твердого розчину $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$ ($x = 0-1$).

Електрохімічні характеристики акумуляторів з анодом $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$ та різними катодами з рідким органічним електролітом (1 М LiClO_4 , розчинений в γ -бутиролактоні (BL)) наведено в табл. 5.1.

Табл. 5.1. Напруга та густина енергії для досліджуваних електрохімічних систем [388]

Система	Напруга (E), [В]	Густина енергії (Вт) [Вт год/кг]
$\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-MnO}_2$	2,80–2,27	180–110
$\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-TiS}_2$	2,50–1,90	130–100
$\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-Ag}_2\text{O}$	3,04–2,21	160–100
$\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-FeS}_2$	2,00–1,70	110–90
$\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-(PAC)}$	3,12–2,42	240–180
$\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-V}_2\text{O}_5$	2,80–2,30	190–140
$\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-MoO}_3$	2,50–1,80	140–110

Номинальна напруга джерел струму на основі фаз $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$ ($x = 0-1$) зростає зі збільшенням вмісту Al незалежно від матеріалу катода. Тому густина енергії близька до класичного LiAl анода, в деяких випадках вища. Це можна пояснити більшою стабільністю Zn-вмісних тернарних фаз в органічному рідкому електроліті та меншою здатністю до дендритоутворення.

Розрядні криві для деяких досліджуваних електрохімічних систем представлені на рис. 5.1.

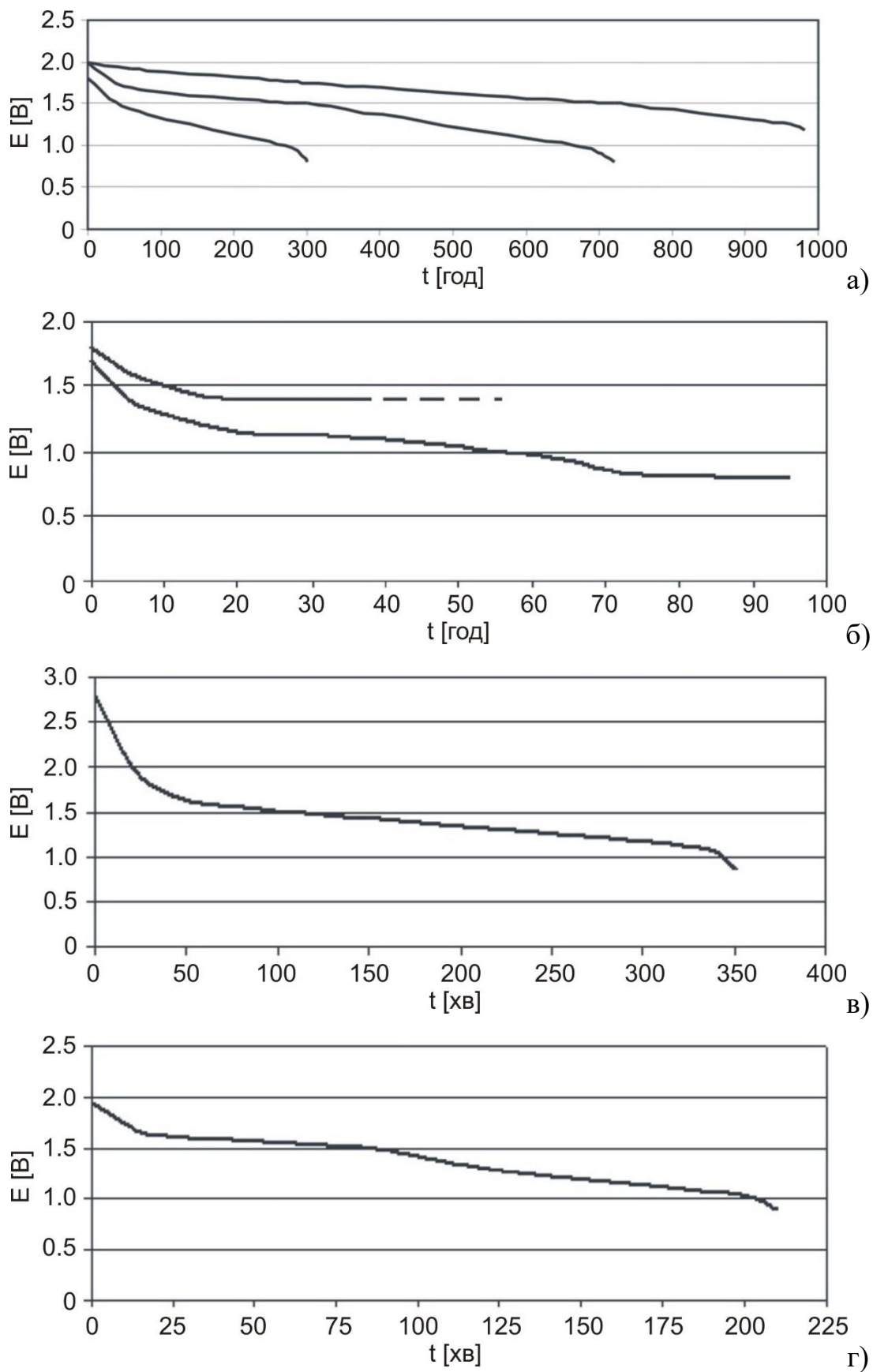


Рис. 5.1. Розрядні криві для деяких досліджуваних електрохімічних систем (а - $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-MnO}_2$, б - $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-Ag}_2\text{O}$, в - $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-(PAC)}$, г - $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}\text{-Ni}_2\text{O}_3$)

Наступний етап досліджень стосувався можливості застосування сплавів $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$ в літій-йонних батареях для використання в якості системи накопичення енергії в електричних транспортних засобах (EV) або гібридних електричних транспортних засобах (HEV), які повинні забезпечувати високі зарядно-розрядні струми та високу питому ємність.

Аноди на основі графіту добре зарекомендували себе, але мають такі недоліки:

- за підвищених температур відбувається небажана реакція з електролітом;
- мають обмежену питому ємність нижче $372 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, що відповідає одному атому Li на 6 атомів C;
- за низьких температур та високих швидкостях заряду на поверхні графіту можуть осідати дендрити літію, які можуть призвести до локального короткого замикання і місцевого перегріву що спровокує температурну втечу легкоплавкого Li [440].

Теоретична ємність інтерметалічних анодів набагато вища, ніж у графіту, і вони більш хімічно та термічно стабільні. Найбільш серйозним недоліком інтерметалічних сплавів є їхня обмежена циклічна стабільність. Значні зміни об'єму під час літіювання-делітіювання спричиняють великі механічні напруги, які в поєднанні з крихкістю цих матеріалів призводять до розпаду електрода, а отже, до зниження його робочих параметрів і терміну служби. Щоб подолати цю проблему, запропоновано кілька стратегій, заснованих на наноструктурованих і пористих матеріалах, включенні активного матеріалу в неактивну матрицю або використанні багатофазних замість однофазних матеріалів [441,442].

Саме з цієї точки зору перспективним є неперервний ряд твердого розчину $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$, адже Al і Zn практично не змішуються за кімнатної температури [443] і під час електрохімічної екстракції Li очікується утворення композитного матеріалу з локальним розкладанням $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$ на Al і Zn [433-436]. Принаймні в першому циклі очікуються тільки нанорозмірні кластери Al і Zn через низьку рухливість атомів Al і Zn в композиті « $\text{Li}_x(\text{Zn},\text{Al})$ ». Оборотно

літіювання та делітіювання призводитиме до утворення двох станів: однорідної суміші Al та Zn у повністю літійованому Li(Zn,Al) аноді, та композитної суміші Al та Zn у делітійованому композитному “Zn,Al”. Така конкуренція між змішуванням Al і Zn з одного боку та їх розділенням з іншого може призвести до композитної структури з мікроструктурою відпалу та підвищеною стабільністю циклювання.

Електродні матеріали готували розтиранням порошоків 80 мас. % Li(Zn_zAl_{1-z}) (активний матеріал), 10 мас. % графіту (електронопровідна добавка) і 10 мас. % полівініліденфториду (зв’язуюча добавка PVDF) в агатовій ступці з агатовим пестиком. Отриману суміш пресували на сітку з нержавіючої сталі (приблизно 5 мг, діаметр 11 мм). Електрохімічні дослідження проводили в моделях ХДС типу SWAGELOK з трьома різними електролітами: (E1) 1 М LiPF₆ у суміші 1:1 етиленкарбонату (EC) і диметилкарбонату (DMC), (E2) 1 М LiPF₆ у суміші 1:2 EC і DMC, (E3) 0.7 М літій біс(оксалато)борат (LiBOB) у суміші 1:1 EC і етилметилкарбонату (EMC). Досліджено сплави Li(Zn_zAl_{1-z}) як у напівелементах (як анод використовувався металевий літій), так і в повноцінних літій-іонних комірках (катодом V₂O₅). Усі гальваностатичні експерименти проводили зі швидкістю C/20. Відповідну густина струму j можна розрахувати за швидкістю 1 C для Li(Al_{1-z}Zn_z) за $j/(A/g) = 0.79/(1 + 1,132z)$; «C/20» означає, що ця густина струму поділена на 20. Після електрохімічного циклу електродні суміші кілька разів промивали DMC для видалення залишків LiPF₆ або LiBOB, відповідно, і сушили під вакуумом. Кристалічну структуру та чистоту фаз підтверджували рентгенівською порошковою дифракцією (дифрактометр STOE STADI P, Mo-K α_1 випромінювання).

Ефективність електродів Li(Zn_zAl_{1-z}) у літій-іонних батареях перевіряли в напівелементах відносно металевого літію як протиелектрода з 1 М LiPF₆ у суміші 1:1 EC та DMC як стандартного електроліту (E1). Результати показані на рис. 5.2 і 5.3 для $z = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ і $0,4$ для діапазону напруг від 0,05 до 2 В відносно Li/Li⁺ [389].

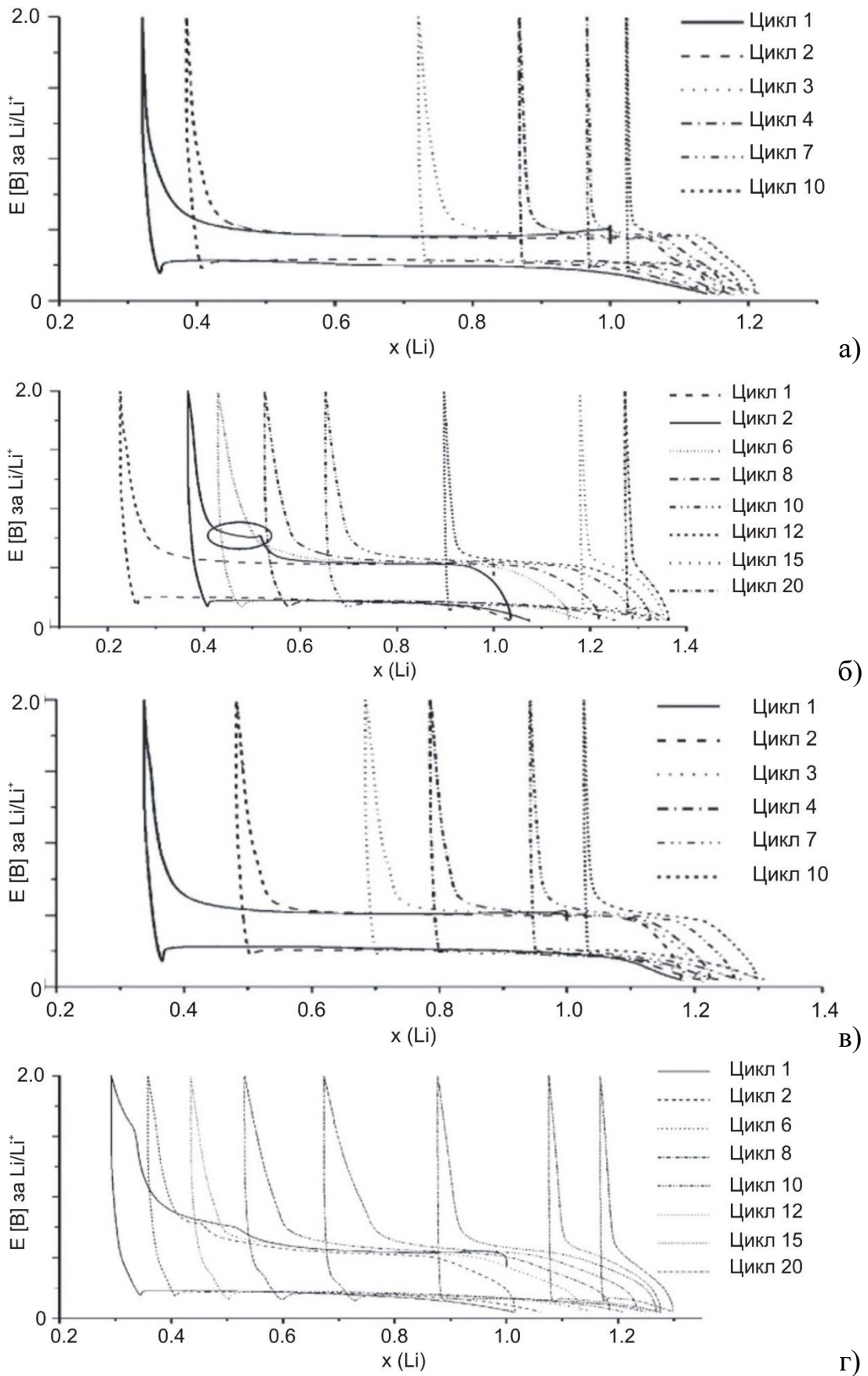


Рис. 5.2. Зарядно-розрядні криві для електродів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ з (а) $z = 0$, (б) $z = 0,1$, (в) $z = 0,2$ і (г) $z = 0,4$

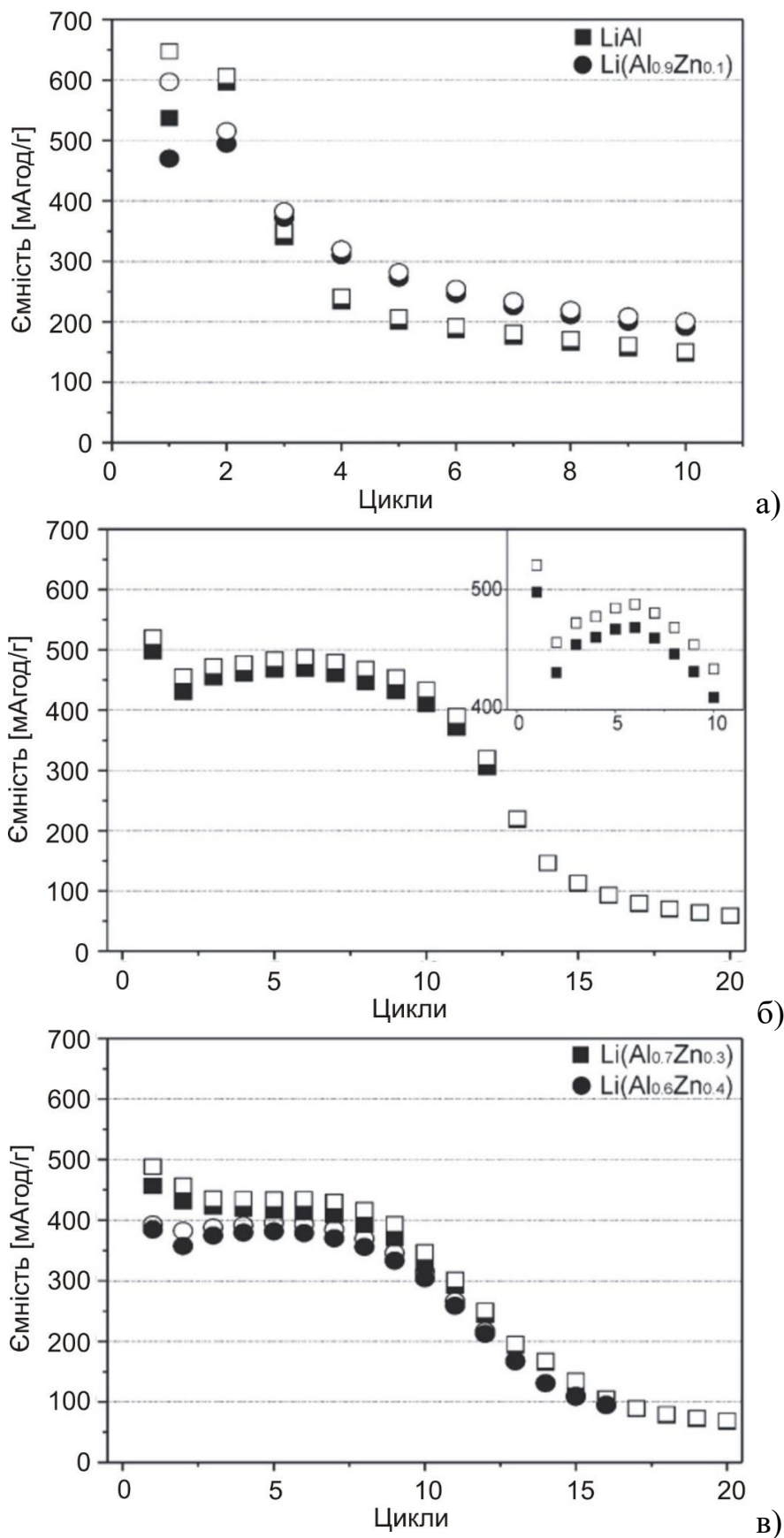


Рис. 5.3. Циклічна стабільність Li(Zn_zAl_{1-z}) електродів з (а) z = 0 та z = 0,1, (б) z = 0,2 та (в) z = 0,3 та 0,4. Змальовані символи вказують на зарядну ємність, порожні символи – на розрядну ємність

Зарядно/розрядні криві всіх досліджених Li(Zn,Al) матеріалів досить схожі (рис. 5.2) і узгоджуються з літературними даними для LiAl [439]. Значення напруг плато заряду (E_c) та розряду (E_d) і поляризації (P) (їхня різниця) зібрані в табл. 5.2.

Табл. 5.2. Електрохімічна поведінка електродів Li(Zn_zAl_{1-z})

z	0	0,1	0,2	0,3	0,4
E_c/V	0,45	0,51	0,53	0,54	0,55
E_d/V	0,29	0,26	0,23	0,22	0,21
P/V	0,16	0,25	0,30	0,32	0,34
$C_1/(mA \cdot год/г)$	650	600	521	491	394
$C_6/(mA \cdot год/г)$	194	255	488	437	393
$C_{16}/(mA \cdot год/г)$	94	106	95

C_n відноситься до зарядної ємності в n-му циклі

Слід зауважити, що невелике зміщення зарядно-розрядних кривих (рис. 5.2) за низьких напруг вказує на побічні реакції через втрату електронів (вміст літію x розраховується на основі припущення, що один електрон відповідає одному атому літію), тоді як зміщення за високих напруг відображають зменшення ємностей через втому електрода. Також порівнюється ємність розряду після різної кількості циклів. У той час як зниження ємності є схожим для $z = 0$ і $0,1$, виражена стабільність до 10 циклів спостерігається для $z = 0,2$, $0,3$ і $0,4$. Значне збільшення ємності спостерігається для $z = 0,2$ від циклу номер 2 до 6, див. вставку на рис. 5.3(б), що супроводжується аномалією в зарядно-розрядній кривій, виділеній на рис. 5.2(в) для циклу номер 2, що можна інтерпретувати як друге плато за напруги 0,76 В, яке згасає в наступних послідовних циклах, поки не буде досягнуто проміжного максимуму ємності. Плато також спостерігається для $z = 0,3$ і $0,4$, але менш виражене. Діапазони стабільності супроводжуються швидким процесом деградації між номерами циклів 10 і 15. Слід звернути увагу, що поляризація монотонно зростає із

вмістом Zn від 0,16 В для $z = 0$ до 0,34 В для $z = 0,4$. Таким чином, склад з $z = 0,2$ і найвищою проміжною ємністю був обраний для наступних досліджень основних процесів і виявлення відповідних механізмів втомі електроду.

Однією з причин сильного зменшення ємності після 10 циклів у напівелементах може бути низька циклічна стабільність металевого Li як протиелектрода. В якості анода рекомендується чотирикратний надлишок літію для досягнення достатнього терміну служби циклу [445]. Щоб перевірити, чи спостережувані характеристики матеріалу електроду $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ у напівелементі дійсно визначаються поведінкою протиелектрода, було проведено два експерименти з різними протиелектродами: повторювався експеримент, як було описано раніше (гальваностатичний цикл в діапазоні напруг 0,5–2 В), але з подвоєною масою літію як протиелектроду; та з використанням $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ як матеріалу аноду в повній літій-іонній комірці з V_2O_5 як матеріалом активного катоду. Використовувався значний надлишок V_2O_5 , щоб стабільність циклу всієї комірки зі стандартним електролітом (E_1) в інтервалі напруги 2,1–3,1 В визначалася переважно поведінкою аноду. Результати обох експериментів наведено на рис. 5.4. Збільшена кількість Li у протиелектроді майже не впливає на стабільність циклу, спостерігається навіть трохи нижчий максимум. Зокрема, не було досягнуто зсуву падіння потужності для більшого числа циклів. Таким чином, наявність літію як протиелектрода не є домінуючим процесом деградації для вираженого падіння ємності після 10-го циклу. Ємність повного літій-іонного елемента $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})//E_1//\text{V}_2\text{O}_5$ постійно зменшується, що вказує на постійне споживання «вільного» Li, який може обмінюватися між катодом і анодом.

Також було проведено порівняння трьох різних електролітів E_1 , E_2 і E_3 у напівелементах з $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$, порівняння стабільності циклів наведено на рис. 5.5. Слід звернути увагу, що діапазон напруги було знижено до 0,15–0,8 В, тому абсолютні значення для електроліту E_1 нижчі порівняно з рис. 5.2(б). Хороша циклічна стабільність спостерігається до 10-го циклу для E_1 і E_2 , але в обох випадках ємності значно зменшуються з наступними циклами. Однак

збереження ємності дещо вище для співвідношення EC:DMS 1:2 в E_2 порівняно з 1:1 в E_1 . У випадку 0,7 М LiBOB у суміші 1:1 EC та EMC (електроліт E_3) спостерігається безперервне зменшення ємності з числом циклів, подібне до LiAl та Li(Zn_{0,1}Al_{0,9}). На профілі напруги другого заряду додаткового плато не спостерігається, на відміну від електролітів E_1 і E_2 . Це вагомий натяк на те, що стабільна поверхня розділу твердого електроліту (SEI) не утворюється з електролітом E_3 на основі LiBOB і що Zn сприяє утворенню стабільного SEI для z 0,2.

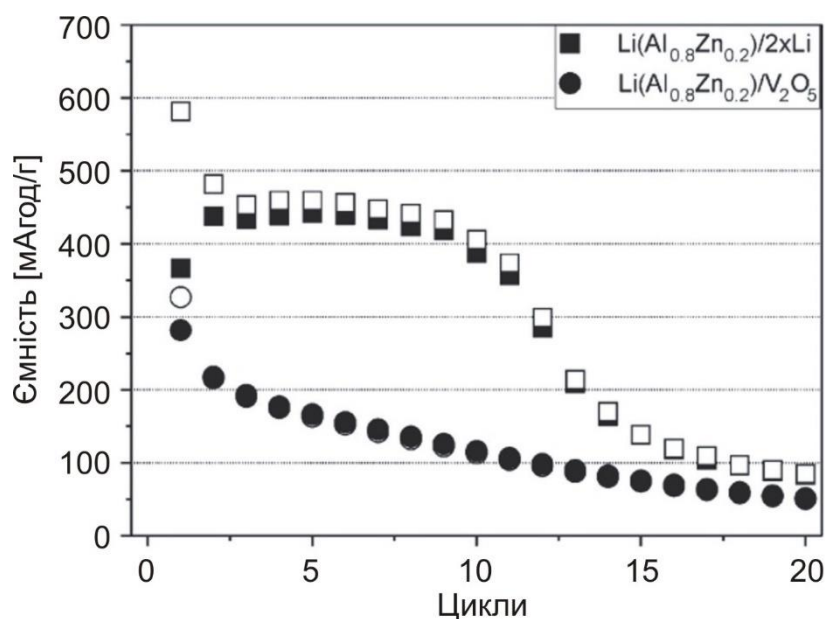


Рис. 5.4. Гальваностатичні циклічні випробування електроду Li(Zn_{0,2}Al_{0,8}) в напівелементі з подвоєною масою Li та в повному літій-іонному елементі з протикатодом V₂O₅ (замальовані символи відносяться до ємності під час заряджання, порожні символи – під час розряду)

Кристалічні структури електродних сумішей Li(Zn_zAl_{1-z}) з технічним графітом і зв'язуючою речовиною PVDF досліджували за допомогою рентгенівської порошкової дифракції у різних станах втоми. Параметри елементарної комірки ідентифікованих фаз, їхні масові частки та розміри кристалітів (R) узагальнені в табл. 5.3.

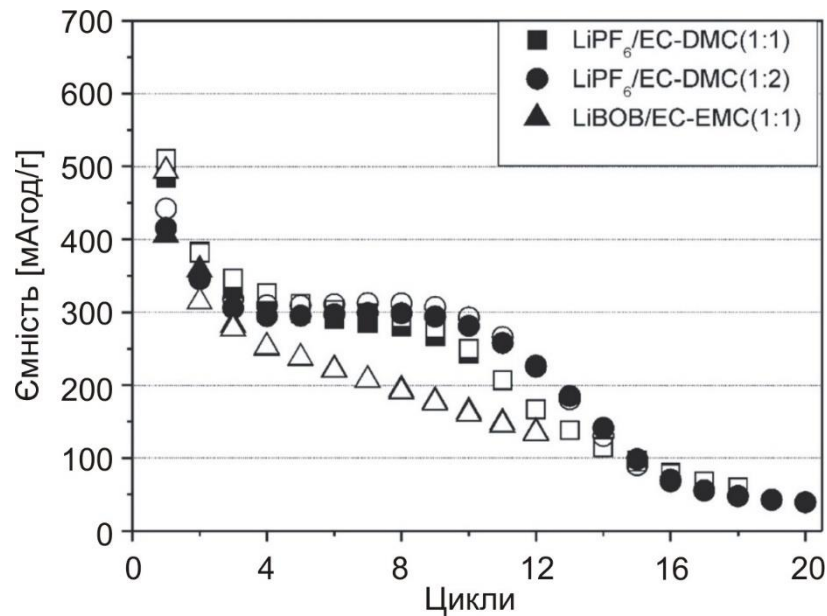


Рис. 5.5. Гальваностатичні циклічні випробування електроду $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ в напівелементах з різними електролітами: ємності під час заряду (замальовані символи) та розряду (порожні символи)

Параметри елементарних комірок початкових фаз зі СТ NaTi залишаються незмінними після змішування зі зв'язуючою речовиною PVDF і технічним графітом (C). Після циклювання відповідні параметри комірки залишаються подібними, але розміри кристалітів значно зменшуються для всіх складів. Вузьких піків не залишається, що вказує на те, що всі частинки в електроді брали участь у циклі. Зменшення розмірів кристалітів є очікуваним для цього класу матеріалів через їхню крихкість і великі зміни об'єму. Після 10 або 20 циклів виявлено невелику кількість Al (1–2% мас) для $z = 0, 0,1$ і $0,2$, що вказує лише на невеликий ступінь розкладання. Однак для $z = 0,3$ і $0,4$ співіснування двох фаз Цинтля зі складами, близьким до LiAl і LiZn (що оцінено за параметрами елементарних комірок), свідчить про розкладання матеріалу електрода. На рис. 5.6 показані дифрактограми електродів $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ і $\text{Li}(\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_{0,7})$ для чистої інтерметалічної сполуки (вгорі), після змішування з PVDF і технічним графітом (посередині) і після циклювання (внизу) без розкладання ($z = 0,2$) та з розкладанням ($z = 0,3$). Початкові розміри кристалітів менші для більшого вмісту Zn і зменшуються після змішування з PVDF + C для $z > 0,2$.

Табл. 5.3. Параметри елементарної комірки, вміст фаз та середньозважені за об'ємом розміри кристалітів (R), для матеріалів електродів Li(Zn_zAl_{1-z}) (z = 0–0,4)

	LiAl		Al	LiZn	
	a, Å	R, nm	a, Å	a, Å	R, nm
LiAl	6,3646(1)	“∞”
LiAl + PVDF + C	6,3640(2)	“∞”	...		
Після 10 циклів	6,3615(3) (99%)	100	4,054(1) (1%)
Li(Zn _{0,1} Al _{0,9})	6,3484(2) (99%)	“∞”	4,0513(4) (1%)
Li(Zn _{0,1} Al _{0,9}) + PVDF + C	6,3488(3) (99%)	“∞”	4,0491(8) (1%)
Після 10 циклів	6,3467(4) (99%)	30	4,053(3) (1%)
Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	6,3337(2)	“∞”
Li(Zn _{0,2} Al _{0,8}) + PVDF + C	6,3340(2)	≥250
Після 20 циклів	6,3336(4) (98%)	40	4,050(6) (2%)
Li(Zn _{0,3} Al _{0,7})	6,3167(2)	120
Li(Zn _{0,3} Al _{0,7}) + PVDF + C	6,3162(3)	65
Після 20 циклів	6,323(1) (90%)	25	...	6,180(3) (10%)	80
Li(Zn _{0,4} Al _{0,6})	6,3024(5)	50
Li(Zn _{0,4} Al _{0,6}) + PVDF + C	6,3027(5)	40
Після 16 циклів	6,316(2) (85%)	25	...	6,198(2) (15%)	15

«∞» означає, що напівширина відбить узгоджується з інструментальною роздільною здатністю дифрактометра, тому збільшення розмірів кристалітів не спостерігалось.

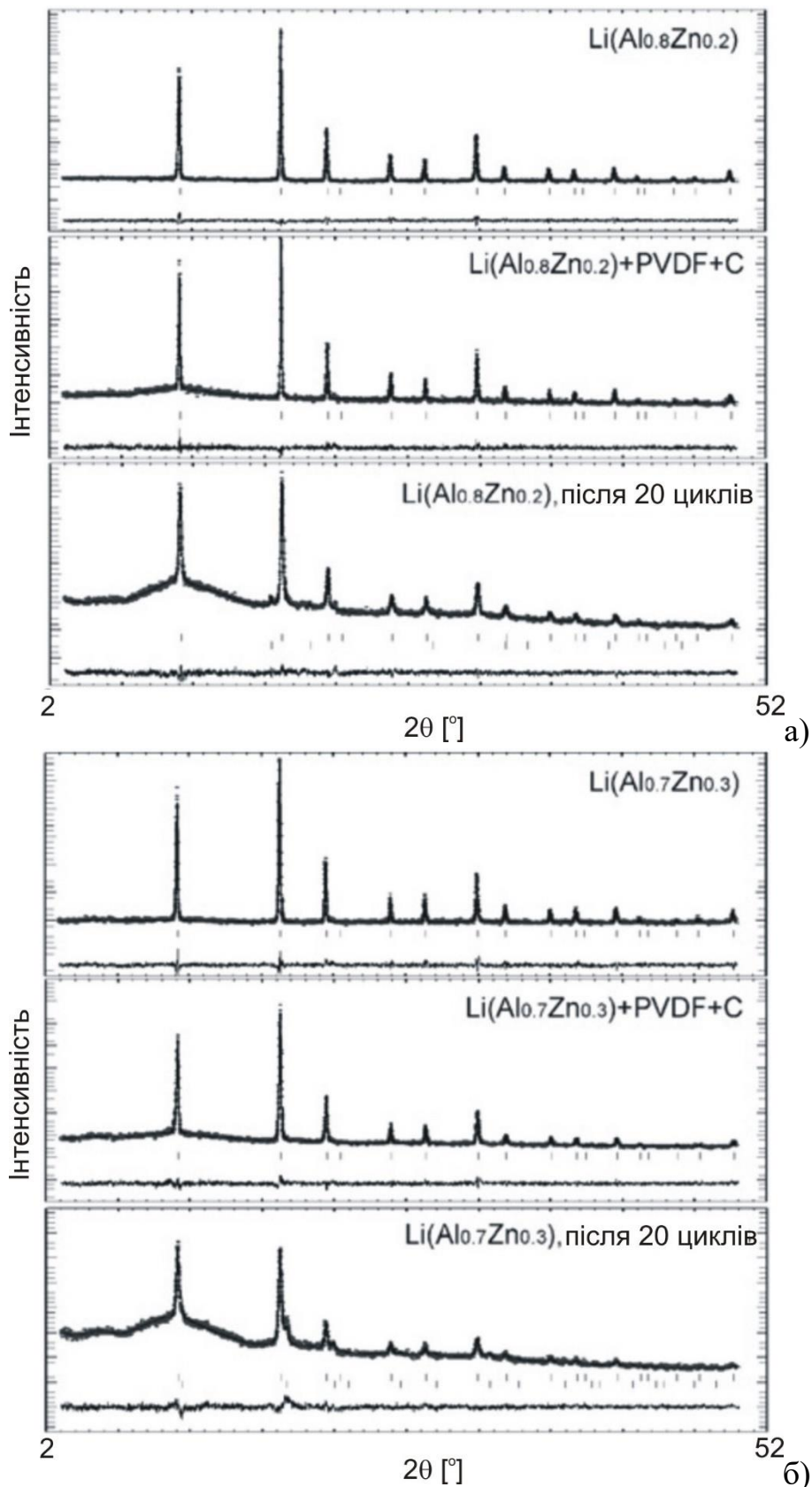


Рис. 5.6. Спостережувані та розраховані дифракційні картини разом із їхніми різницевиими кривими для $\text{Li}(\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.8})$ (а) і $\text{Li}(\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.7})$ (б). Позначки вказують положення відбить від СТ NaTi, для $z = 0,2$ після 20 циклів додатково від Al (нижня лінія) і для $z = 0,3$ після 20 циклів від LiAl (верхня) і LiZn (нижня)

Нестабільність змішаної композиції щодо розкладання не може бути в основному ефектом розміру кристалітів, оскільки $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ залишається стабільним, попри зменшення розміру кристалітів до 40 нм після 20 циклів. Тим не менш, більш детальне дослідження еволюції структури електроду $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ виявляє кореляцію між розміром кристалітів у розрядженому стані та ємністю, див. рис. 5.7.

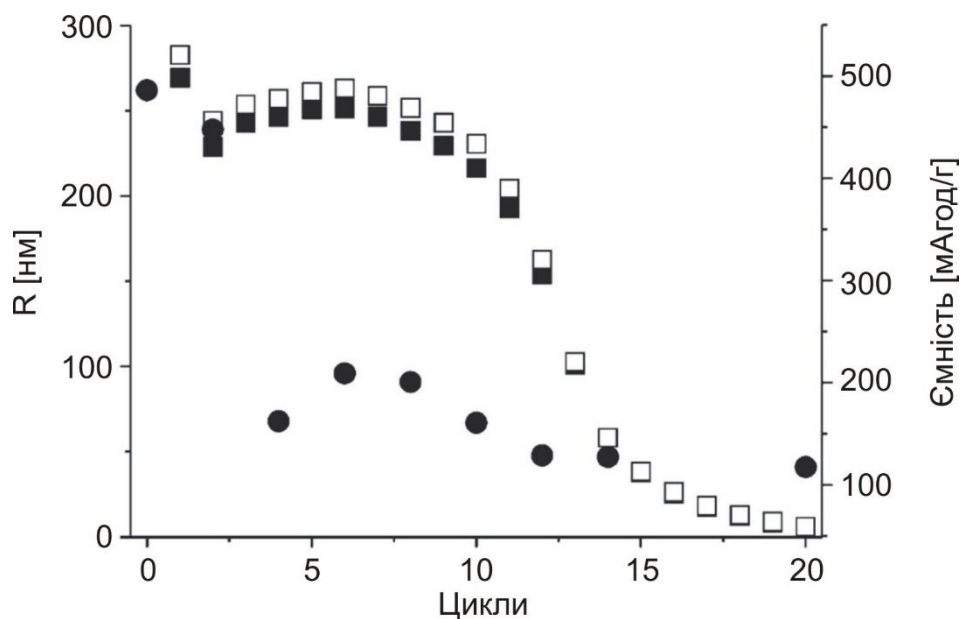


Рис. 5.7. Кореляція між розміром кристаліту (R) і ємністю від кількості циклів для матеріалу електроду $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$, замальовані квадрати – зарядна ємність, порожні квадрати – розрядна ємність, а кружечки – розміри кристалітів

Це б узгоджувалось зі збільшенням площі поверхні та постійним формування SEI як головною причиною втрати мобільного Li. У цьому випадку збільшення поляризації з вмістом Zn головним чином буде результатом менших початкових розмірів кристалітів. На малюнку 5.8 показано дифракційні картини для трьох різних заряджених станів електроду « $\text{Li}_x(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ ». «Цикл 0,5» відноситься до першого заряду, «0,76 В» – до початку другого плато під час другого заряду, а «цикл 1,5» – до другого повного заряду. Результати аналізу зведені в табл. 5.4.

Табл. 5.4. Параметри елементарної комірки, відносне співвідношення фаз (G, мас. %) і розміри кристалітів (нм) для ідентифікованих фаз

Цикл	Фаза	Параметр комірки, Å	R, нм	G, %
0	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3360(2)	≥250	100
2	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3228(9)	≤250	100
4	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3214(9)	70	100
6	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3331(4)	100	100
8	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3286(6)	90	100
10	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3360(2)	70	100
12	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3410(8)	50	97
	Al	a = 4,057(1)	...	3
14	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3384(6)	50	96
	Al	a = 4,0602(9)	...	4
20	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3336(4)	40	98
	Al	a = 4,0506(9)	...	2
0,5	Al	a = 4,0476(6)	60	63
	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,325(1)	...	35
	Zn1	a = 2,6643(7)	...	1
		c = 4,947(2)		
	Zn2	a = 2,7845(7)	...	1
		c = 4,377(2)		
При 0,76 В	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,3309(7)	80	84
	Al	a = 4,0487(4)	...	16
1,5	Li(Zn _{0,2} Al _{0,8})	a = 6,334(1)	...	34
	Al	a = 4,0474(6)	30	66

Слід звернути увагу, що «зарядження» цього електроду в напівелементі означає вилучення Li. Навіть після зарядження до 2 В (порівняно з Li/Li⁺) у перших двох циклах приблизно одна третина матеріалу залишається в

структурі $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ без будь-яких істотних змін у параметрі елементарної комірки. Однак домінуючий внесок походить від Al з розміром кристалітів від 60 до 100 нм, що відображає досить швидке зростання від кластерів Al до частинок. Крім того, після першого заряду виявляються лише невеликі сліди приблизно 1% мас. кожної з двох Zn-вмісних фаз, позначених «Zn1» і «Zn2». Параметри їхніх елементарних комірок подібні до параметрів LiZn_{99} ($a = 2,6655 \text{ \AA}$, $c = 4,9467 \text{ \AA}$) [446] і LiZn_9 ($a = 2,782 \text{ \AA}$, $c = 4,385 \text{ \AA}$) [447], відповідно. Ці фази знову зникають під час розряду, але області з широкими піками стають видимими під час другого заряду до 0,76 В (позначено стрілками на рис. 5.8(б)), і з яких утворюються нові неідентифікованої фази під час другого повного заряду (рис. 5.8(в)).

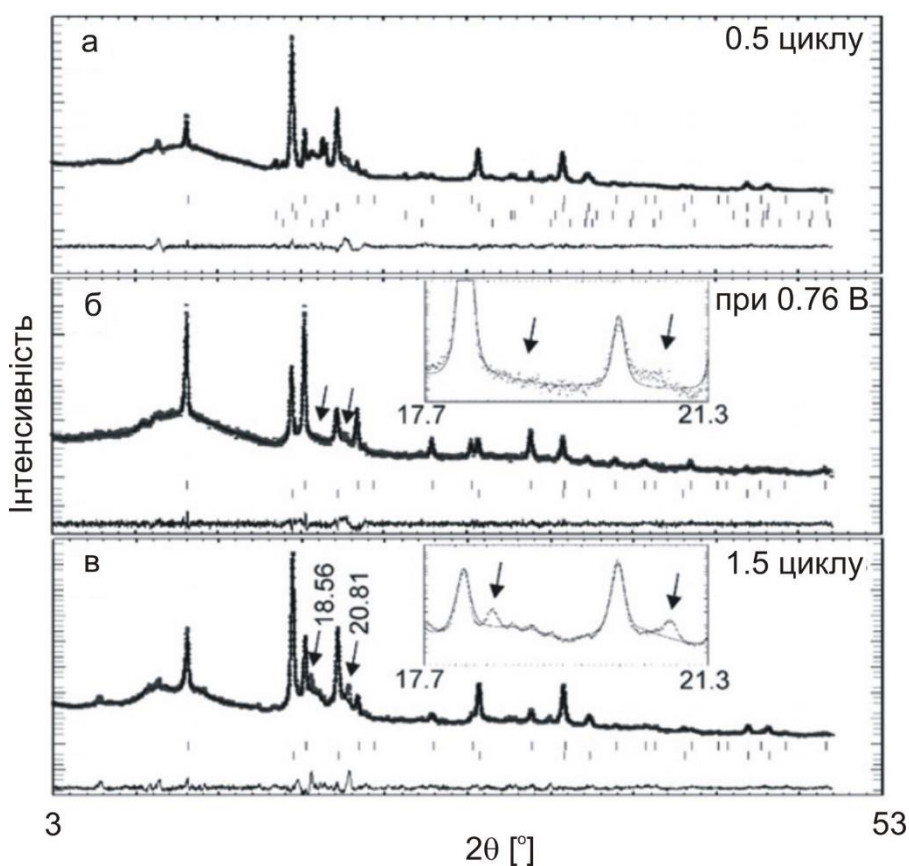


Рис. 5.8. Спостережувані та розраховані дифракційні картини разом із їхніми різницевиими кривими для матеріалу електрода « $\text{Li}_x(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ », (а) після першого заряджання, (б) при 0,76 В під час другого заряджання та (в) після другого заряджання. Позиції відбить відносяться до LiAl, Al, Zn1 і Zn2 зверху вниз (а) і до LiAl (верх) і Al (низ) для (б) і (в)

Ці результати підтверджують запропоноване розділення $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ під час екстракції Li на досить великі частинки типу Al та аморфні або принаймні нанорозмірні Zn-вмісні кластери. Це розкладання в основному оборотне під час введення Li для $z < 0,3$, де лише дуже невеликі кількості кристалітів Al залишаються в розрядженому стані. На відміну від цього, частковий розпад спостерігається після 20 і 16 циклів для $z = 0,3$ і $0,4$, відповідно, що відображається співіснуванням двох структур типу $\text{Li}(\text{Zn},\text{Al})$ на основі параметрів елементарних комірок фаз багатой на Al і багатой на Zn.

Попередні дослідження, проведені на сплавах $\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{M}_y$ ($M = \text{Sb}, \text{Pb}$) (СТ ZrSi_2 [425]) з яким споріднена структура ІМС $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ [422]) показують, що покращити функціональність анодних матеріалів на основі ІМС можна додаванням композитних добавок, а саме карбонових нанотрубок та активаторів, зокрема Mg-T-Ga ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) [448]. Це пояснюється такими чинниками:

- карбонові нанотрубки підвищують електропровідність всередині електроду, покращуючи ємність, зберігаючи більше шляхів електронної провідності між активним матеріалом і струмоприймачем;
- Добавки Mg-T-Ga заповнюють міжкристалічний простір під час спікання, активують поверхню зерен сплаву $\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{M}_y$, що призводить до зменшення енергії активації літіювання/делітіювання під час процесів заряджання/розряджання.

На рис. 5.9 приведено зображення скануючої електронної мікроскопії початкового зразка $\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$ до та після додавання композитної суміші, що призводить до утворення розвинутої поверхні електродного матеріалу.

На рис. 5.10 показано криві електрохімічної імпедансної спектроскопії початкових $\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{M}_y$ ($M=\text{Sb}, \text{Pb}$) електродів та модифікованого електроду $\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$ після перших циклів заряджання/розряджання (заряджання при 5 мА протягом 1800 с і розряджання при 1 мА до $-1,5$ В). Добре видно, що діаметр півкола у високочастотній області зменшується в серії електродів $\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{Pb}_y \rightarrow \text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y \rightarrow \text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

(модифікований): це означає, що модифікація електроду збільшує здатність до перенесення заряду на поверхні електроду та покращує каталітичну активність поверхні електроду.

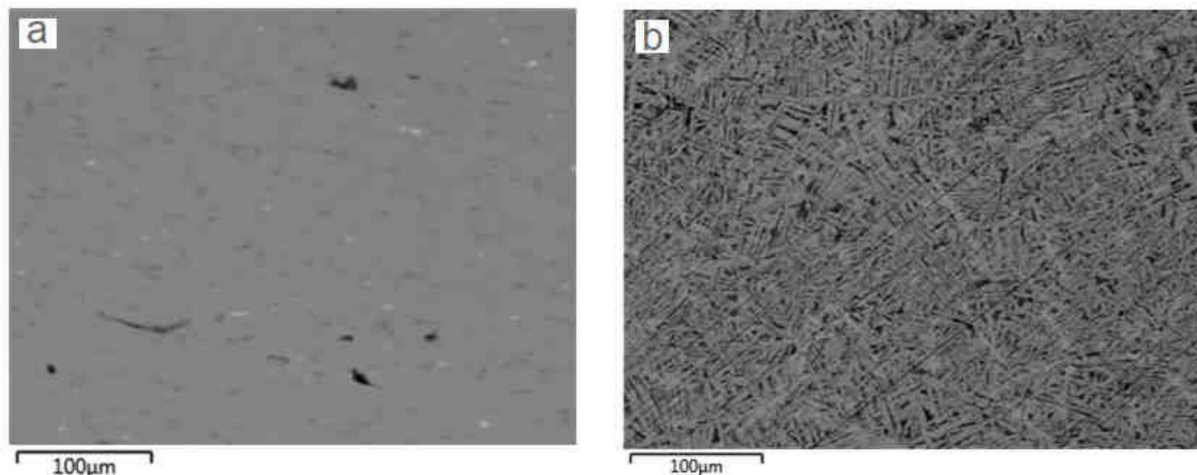


Рис. 5.9. зображення скануючої електронної мікроскопії початкового зразка $Y_{1-x}Dy_xSn_{2-y}Sb_y$ до та після додавання композитної суміші

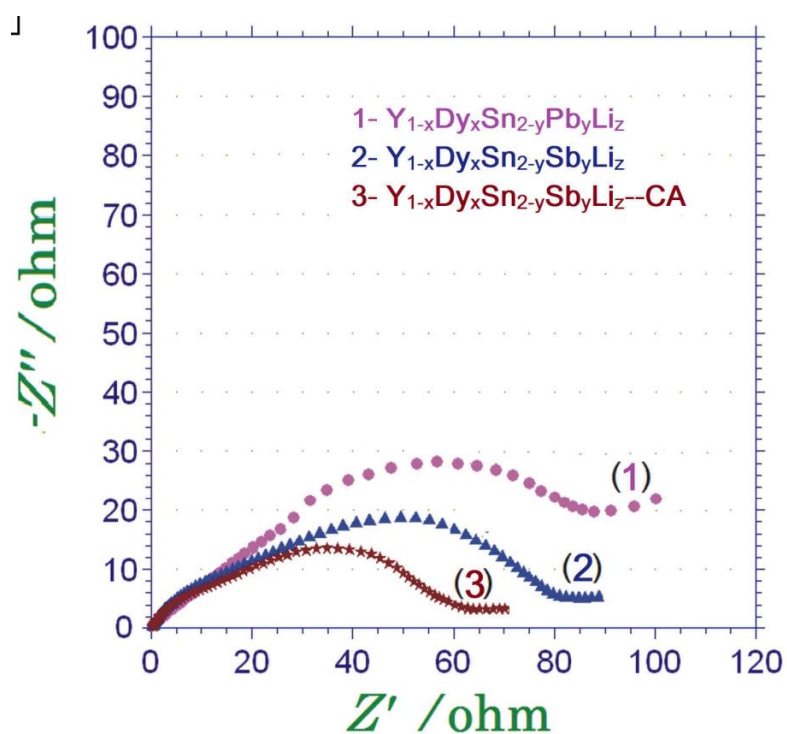


Рис. 5.10. Криві електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджуваних електродів літій-іонних елементів

5.2. Електрохімічне делітіювання $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$

Більшість робіт про інтерметалічні анодні матеріали зосереджені на оптимізації стану без літію для введення літію. На відміну від введення літію, механізм вилучення літію інтенсивно не досліджується. Структурні зміни в $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ ($\text{Li}_{1,80}\text{Ag}_{0,26}\text{In}_{0,74}$) електроді під час електрохімічної екстракції літію досліджували за допомогою синхротронної рентгенографії *in situ* [449].

Для дослідження ми обрали найбільш багату на літій сполуку з систем літій – *d*-метал – *p*-елемент, а саме $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ (ПГ *F-43m*, $a = 20,089(2)$ Å), $n \times n \times n$, $n = 6$, надструктуру до СТ W.

Електродний матеріал готували подрібнення порошоків 80 мас. % $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ (активний матеріал), 10 мас. % графіту (електронопровідна добавка) і 10 мас. % PVDF (сполучна добавка) в агатовій ступці. Отриману суміш пресували у вигляді таблеток (приблизно 50 мг, діаметр 13 мм). Електрохімічне дослідження проводилося в комірці SWAGELOK для синхротронної дифракції *in situ* (замість алюмінію з боку катода ми використовували колектор з нержавіючої сталі) з електролітом 1M LiPF_6 у суміші 1:1 диметилкарбонату та етиленкарбонату [450]. Як анод використовувався металевий літій. Дифракцію *in situ* під час гальваностатичної зарядки комірки (близько до $C/15$) проводили на лінії B2 [451] (DESY, Гамбург, Німеччина) за допомогою детектора “image plate” [452] Уточнення структури проводили методом Рітвельда.

Дифрактограми матеріалу електрода (80 мас. % $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ + 10 мас. % графіту + 10 мас. % PVDF), отримані на порошковому дифрактометрі STOE STADI/P, представлені на рис. 5.11а. Кристалічна структура була уточнена методом Рітвельда (ПГ *F-43m*, $a = 20,0062(8)$ Å, $R_B = 0,037$). Дифрактограма з синхротрону ($\lambda = 0,65168$ нм) свіжого елемента батареї (перед заряданням) (рис. 5.11б) не демонструє жодного з надструктурних піків (відбиття 222, 422, 600, 551 на рис. 5.11а) кристалічна структура уточнена для моделі фази Цинтля (СТ NaTl, ПГ *Fd-3m*, $a = 6,7060(5)$ Å, $R_B = 0,056$).

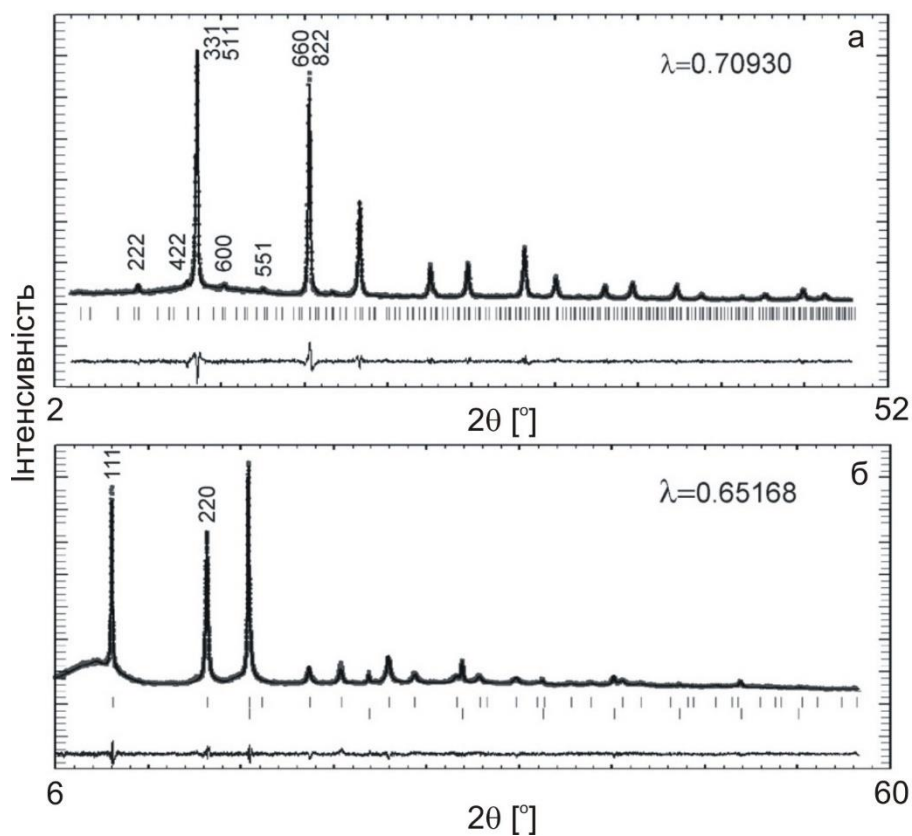


Рис. 5.11. Спостережувані та розраховані дифрактограми та їх різницева крива для матеріалу електрода (а) і нової батареї (б). Розташування рефлексів зверху вниз (б): фаза Цинтля, Fe з установки (струмоприймач з боку катода)

В процесі синхротронного експерименту в режимі *in situ* нами вивчено процес перетворення надструктури $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ ($\text{Li}_{1,80}\text{Ag}_{0,26}\text{In}_{0,74}$) у фазу Цинтля та інші фази системи Li-Ag-In. На рис. 5.12 показано зарядну криву електрохімічного вилучення літію.

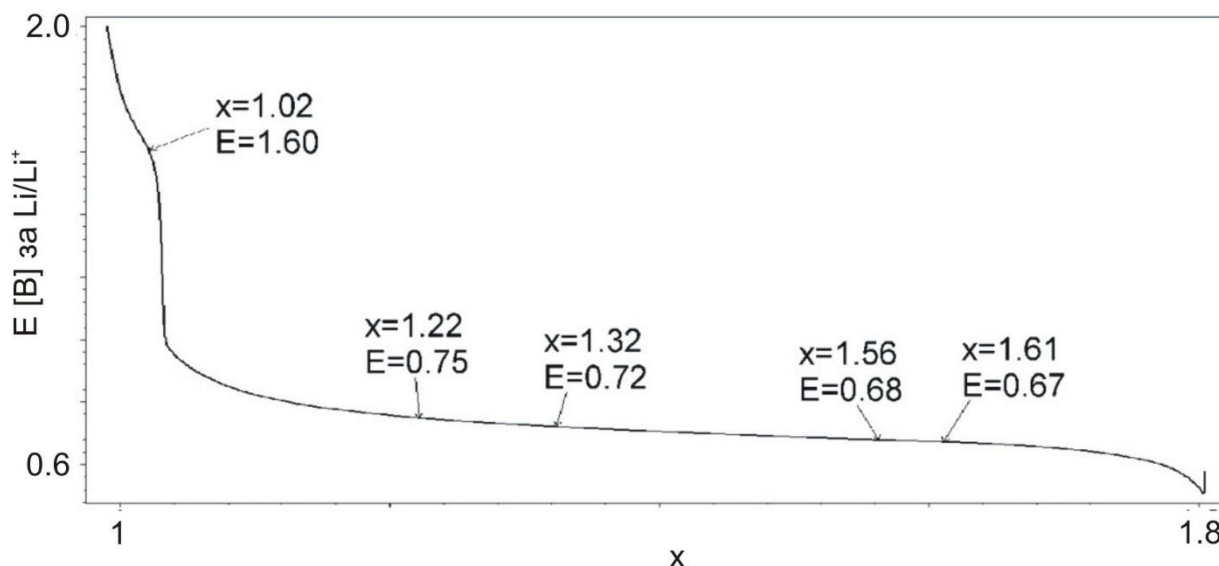


Рис. 5.12. Залежність напруга – склад для елемента $\text{Li}_{1-1.80}\text{Ag}_{0.26}\text{In}_{0.74}$

Фазовий аналіз картин синхротронної дифракції виявляє шість етапів. На 1-му етапі (до 0,67 В) спостерігаємо лише відбиття від фази Цинтля з обширного твердого розчину Ag в бінарній сполуці LiIn (ZP), на другому етапі співіснують дві фази: фази Цинтля та фаза Гейслера, LiAg_2In (HP). Далі з'являються відбиття, які належать фазі $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) (NP). На 3-му (0,68 В) і 4-му (0,72 В) етапах з'являються додаткові фази In і AgIn_2 відповідно. Кількість ZP зменшується, кількість HP збільшується, але загальна кількість обох фаз (ZP + HP) зменшується. При 0,75 В зникає фаза ZP. При 2 В існують дві фази із співвідношенням фаз 37 % In і 63 % AgIn_2 . Параметри ґраток усіх ідентифікованих фаз наведено в табл. 5.5.

Табл. 5.5. Параметри елементарних комірок ідентифікованих фаз під час екстракції Li

Е, V	Фаза	ПГ	Параметри комірки, Å
<0,67	ZP	<i>Fd-3m</i>	$a = 6,7060(5)$ - $6,7235(8)$
0,67	ZP HP NP	<i>Fd-3m</i> <i>Fm-3m</i> <i>Pmma</i>	$a = 6,710(1)$ $a = 6,750(2)$ $a = 9,390(8)$ $b = 3,139(3)$ $c = 8,062(8)$
0,68	ZP HP NP In	<i>Fd-3m</i> <i>Fm-3m</i> <i>Pmma</i> <i>I4/mmm</i>	$a = 6,710(1)$ $a = 6,755(1)$ $a = 9,343(4)$ $b = 3,184(2)$ $c = 8,018(4)$ $a = 3,251(2)$ $c = 4,945(5)$
0,72	ZP HP NP In AgIn ₂	<i>Fd-3m</i> <i>Fm-3m</i> <i>Pmma</i> <i>I4/mmm</i> <i>I4/mcm</i>	$a = 6,713(2)$ $a = 6,7652(7)$ $a = 9,3329(9)$ $b = 3,1879(3)$ $c = 8,0198(9)$ $a = 3,2531(6)$ $c = 4,939(1)$ $a = 6,8732(8)$ $c = 5,620(1)$
0,75	HP NP In AgIn ₂	<i>Fm-3m</i> <i>Pmma</i> <i>I4/mmm</i> <i>I4/mcm</i>	$a = 6,770(1)$ $a = 9,3371(9)$ $b = 3,1906(4)$ $c = 8,0245(9)$ $a = 3,2540(4)$ $c = 4,9420(4)$ $a = 6,882(1)$ $c = 5,618(1)$
1,02	NP In AgIn ₂	<i>Pmma</i> <i>I4/mmm</i> <i>I4/mcm</i>	$a = 9,3280(7)$ $b = 3,1842(3)$ $c = 8,0180(7)$ $a = 3,2537(1)$ $c = 4,9435(2)$ $a = 6,8819(2)$ $c = 5,6192(2)$
2	In AgIn ₂	<i>I4/mmm</i> <i>I4/mcm</i>	$a = 3,2541(2)$ $c = 4,9457(4)$ $a = 6,8822(3)$ $c = 5,6195(3)$

РОЗДІЛ 6. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ

6.1. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$

Електронну структуру сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ розраховували за допомогою методу ТВ–LMTO–ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [419]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Розрахунки ТВ–LMTO–ASA проводили на впорядкованій моделі $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ зазначеної сполуки, замінивши статистичну суміш (Cu,Al)1 атомами Cu, а статистичну суміш (Cu,Al)2 атомами Al. Хімічний зв'язок в ІМС $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ візуалізується за допомогою зображення ELF, яка показана на рис. 6.1, де темні (сині) області вказують на нульову локалізацію електронів навколо атомів Li, що підтверджує їхню позитивну поляризацію. Деяко вища концентрація електронів навколо атомів Cu (світло-блакитні області). Максимальні значення ELF спостерігаються між атомами Al (червоні області). Це вказує на те, що крім металевого зв'язку, який є домінуючим у цій сполуці, також існує ковалентна взаємодія Al-Al в тих місцях, де знаходяться атоми алюмінію із статистичних сумішей. Ці ковалентні взаємодії можуть бути відсутніми, якщо біля атому алюмінію знаходиться атом купруму зі статистичної суміші в положеннях M2 (ПСТ 3a), але цілком ймовірно, що така ж ковалентна взаємодія Al-Al можлива і у випадку взаємодії атомів алюмінію, які знаходяться в положеннях M1 (ПСТ 18h), і які не відображені на рис. 6.1. Така ситуація може мати місце і в наступних сполуках із статистичними сумішами, для яких під час розрахунку електронної структури методом ТВ–LMTO–ASA замінювали статистичні суміші тими сортами атомів, які переважали у відповідних статистичних сумішах. Решту кристалічного простору схоже займають вільні електрони (світлий фон; зелена область).

Повна та парціальна DOS у сполуці $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$, розрахована методом ТВ–LMTO–ASA, наведена на рис. 6.2. E_F у безперервній області DOS, що вказує на металевий характер цієї сполуки. DOS є низьким у всьому діапазоні енергії поблизу рівня Фермі і підтверджує його відносну стабільність. Значення DOS вказують на те, що у сполуці $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ внесок у валентну зону здійснюють атоми Cu. Сильна взаємодія спостерігається для Al-Al між 3 і 2 eV (рис. 6.2б): Al3–Al3 [2,678(6) Å і iCOHP = 2,335 eV]. Майже вдвічі

слабша взаємодія спостерігається між атомами Al і Cu, наприклад, для Al3–Cu1 [2,6963(13) Å і $i\text{CONP} = 1,165$ eV]. Взаємодія між найближчими атомами Cu [Cu1–Cu1] становить 2,4606(13) комірку і $i\text{CONP} = 0,940$ eV (рис. 6.2в). Найслабшою є взаємодія Li1–Li1 [2.848(2) Å та $i\text{CONP} = 0,051$ eV] (рис. 6.2г).

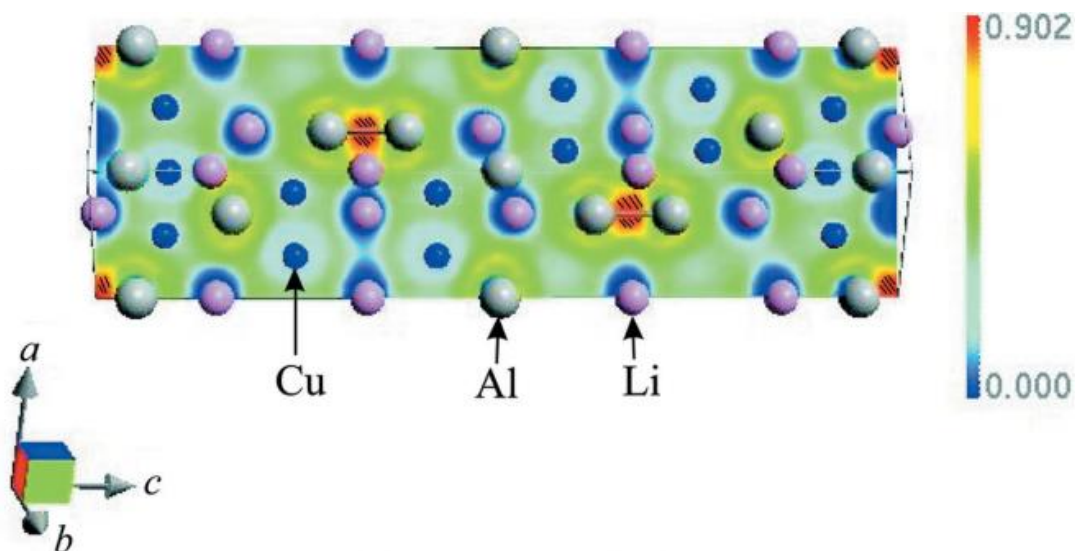


Рис. 6.1. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$

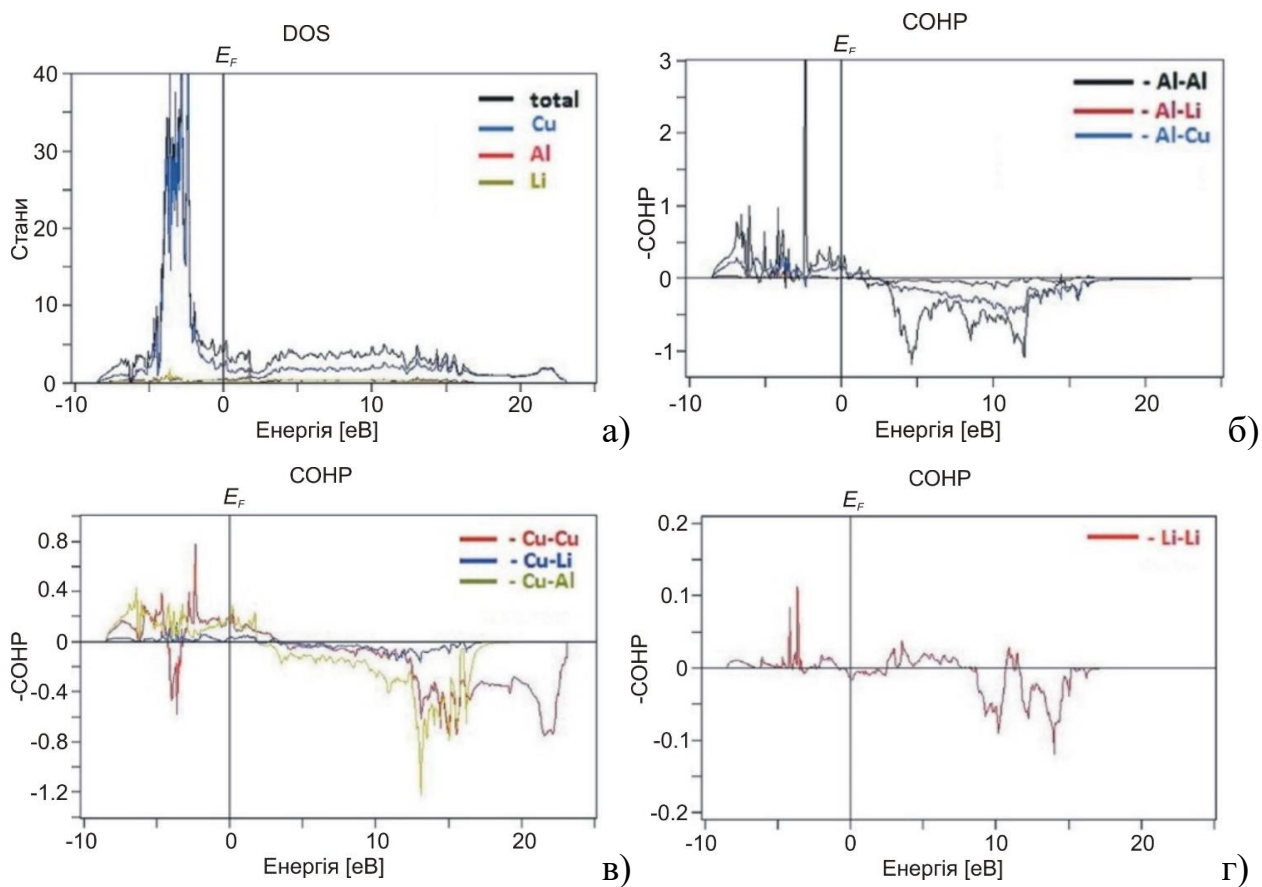


Рис. 6.2. Загальна та часткова DOS, а також криві $-\text{CONP}$ для $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ з розрахунків ТВ–LMTO–ASA (б), (в) та (г)

6.2. $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$)

Електронну структуру сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$) розраховували за допомогою методу ТВ–LMTO–ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [414]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Розрахунки ТВ–LMTO–ASA проводили на впорядкованій моделі $\text{Li}_8\text{Cu}_{12}\text{Al}_6$ зазначеної сполуки, замінивши статистичні суміші (Cu,Al)1 та (Cu,Al)2 атомами Al. Хімічний зв'язок в інтерметалічній сполуці $\text{Li}_8\text{Cu}_{12}\text{Al}_6$ візуалізується за допомогою зображення ELF, яка показана на рис. 6.3, де темні (сині) області вказують на нульову локалізацію електронів навколо атомів Li, що підтверджує їхню позитивну поляризацію. Дещо вища концентрація електронів навколо атомів Cu (світло-блакитні області), а максимальні ELF спостерігаються між атомами Al (червоні області). Це вказує на те, що крім металевого зв'язку, який є домінуючим у цій сполуці, також існує ковалентна взаємодія Al-Al.

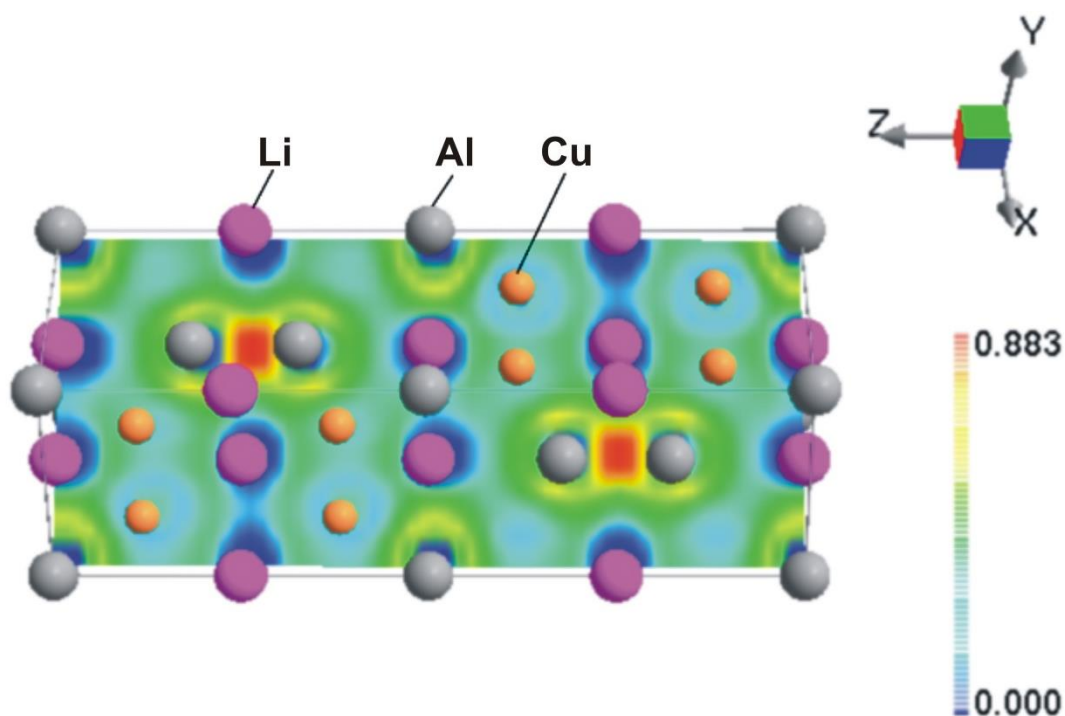


Рис. 6.3. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_8\text{Cu}_{12}\text{Al}_6$

Повна та парціальна DOS у сполуці $\text{Li}_8\text{Cu}_{12}\text{Al}_6$, розрахована методом ТВ–LMTO–ASA, наведена на рис. 6.4. E_F лежить у безперервній області DOS, що вказує на металевий характер цієї сполуки. DOS є низьким у всьому діапазоні енергії поблизу рівня Фермі і підтверджує його відносну стабільність. Значення DOS вказують на те, що у сполуці $\text{Li}_8\text{Cu}_{12}\text{Al}_6$ основний внесок у валентну зону здійснюють атоми Cu.

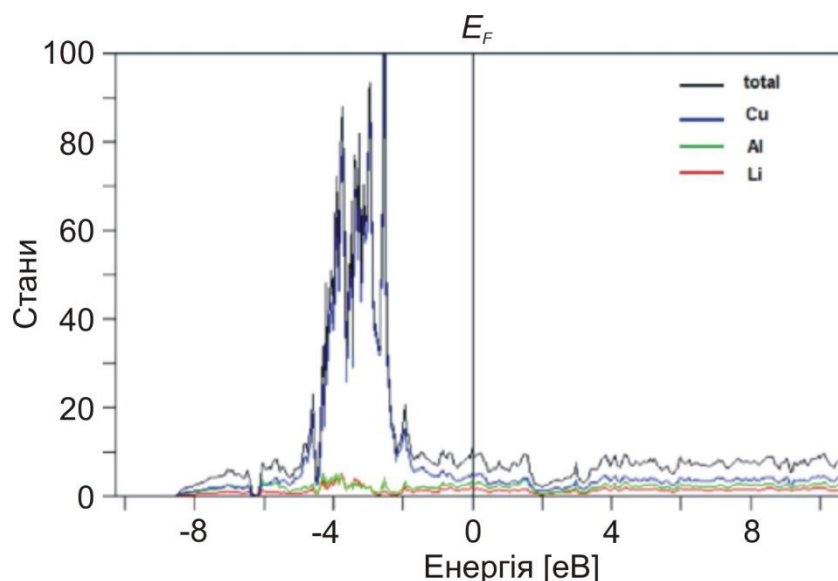


Рис. 6.4. Загальна та часткова DOS для $\text{Li}_8\text{Cu}_{12}\text{Al}_6$ з розрахунків ТВ–LMTO–ASA

6.3. $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$

Електронну структуру сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ також розраховували за допомогою методу ТВ–LMTO–ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [416]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Розрахунки ТВ–LMTO–ASA проводили на впорядкованій моделі $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, тому статистичну суміш (Li,Cu)4 замінили атомами Li, а статистичну суміш (Li,Al)6 атомами Al. Хімічний зв'язок в сполуці $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ візуалізується за допомогою зображення ELF, яка показана на рис. 6.5. Характер взаємодії елементів є ідентичним до двох попередніх інтерметалідів: сині області вказують на нульову локалізацію електронів навколо атомів Li, світло-блакитні області вказують на дещо вищу концентрацію електронів навколо

атомів Cu, а червоні області вказують на максимальну концентрацію електронної густини між атомами Al. Таким чином, поряд з металевим зв'язком в сполучі $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ також існує ковалентна взаємодія Al-Al.

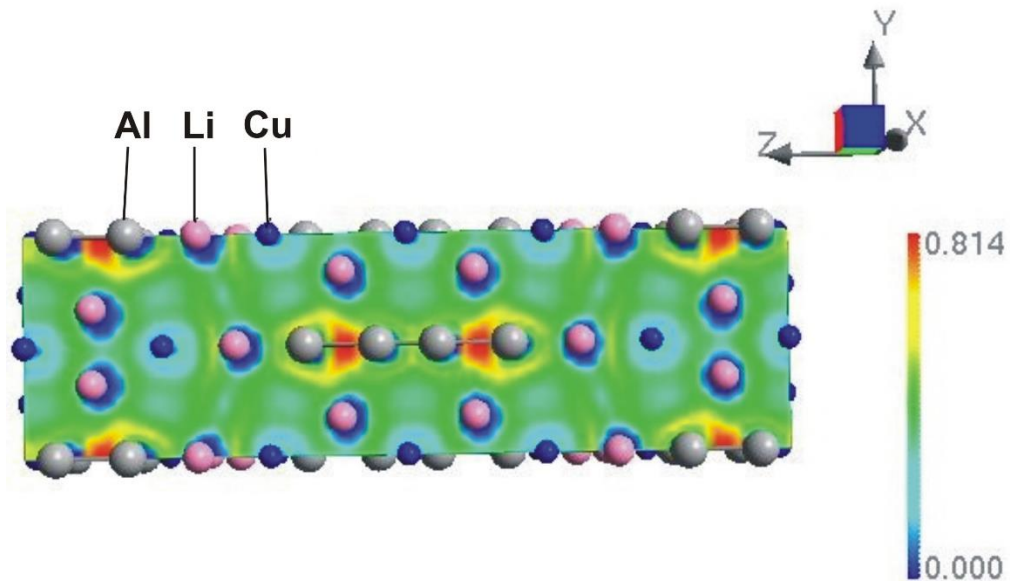


Рис. 6.5. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$

Повна та парціальна DOS у сполучі $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, розрахована методом ТВ–LMTO–ASA, наведена на рис. 6.6. На відміну від двох попередніх сполук E_F знаходиться в області одного з піків, який показує на суттєвий вклад металевого зв'язку.

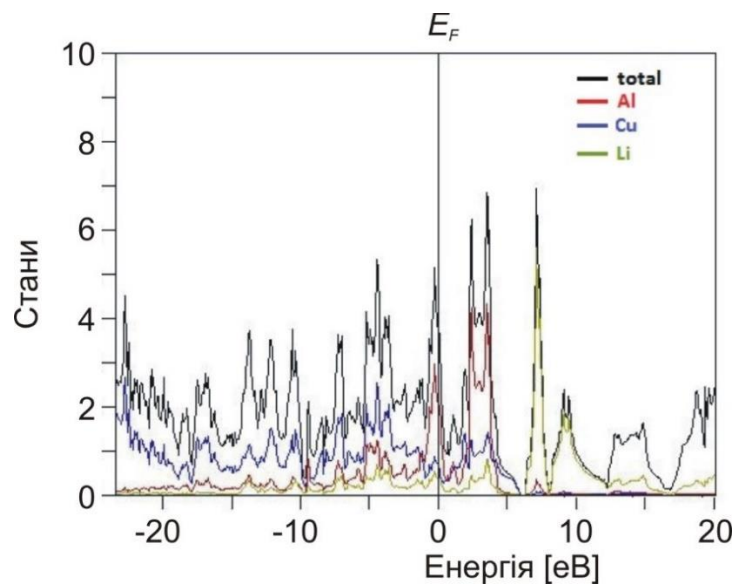


Рис. 6.6. Загальна та часткова DOS для $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ з розрахунків ТВ–LMTO–ASA

6.4. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$)

Електронну структуру сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) розраховували за допомогою методу TB-LMTO-ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [412]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Розрахунки TB-LMTO-ASA проводили на впорядкованій моделі $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{26}$ зазначеної сполуки, замінивши статистичні суміші $(\text{Cu},\text{Al})_2$ $(\text{Cu},\text{Al})_3$ та $(\text{Cu},\text{Al})_4$ атомами Al. Хімічний зв'язок в інтерметалічній сполуці $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{26}$ візуалізується за допомогою зображення ELF, яка показана на рис. 6.7, де темні (сині) області вказують на нульову локалізацію електронів навколо атомів Li, що підтверджує їхню позитивну поляризацію за винятком незначних світло-блакитних областей, умовно позначених зв'язком Li-Li. Дещо вища концентрація електронів навколо атомів Cu (світло-блакитні області), а максимальні ELF спостерігаються між атомами Al (червоні та оранжеві області). На відміну від двох попередніх сполук, в інтерметаліді $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{26}$ окрім попарної ковалентної взаємодії Al-Al (червоні області) спостерігається утворення кластерів з атомів алюмінію у вузлах елементарної комірки та вздовж осі четвертого порядку (оранжеві області). Попри ці ковалентні утворення залишається значний вклад металевого зв'язку.

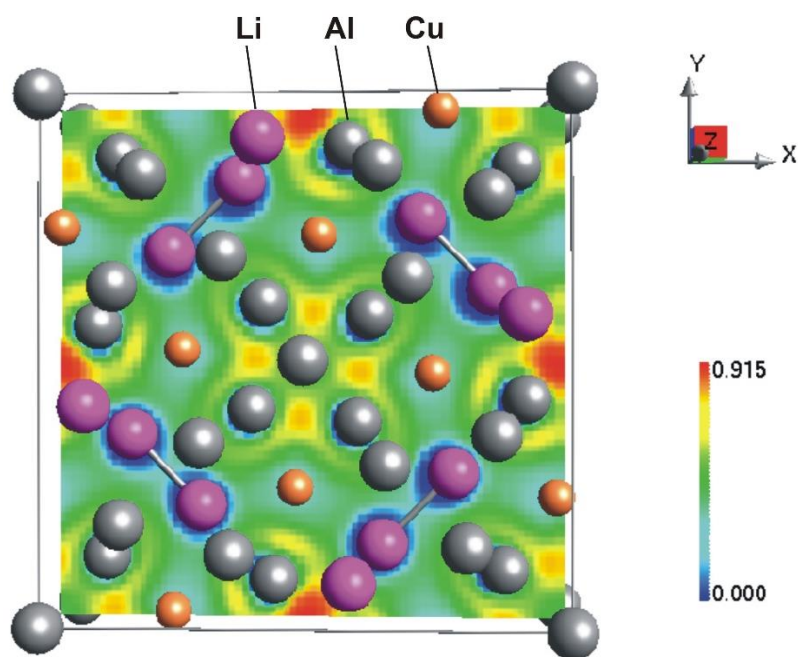


Рис. 6.7. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{26}$

Повна та парціальна DOS у сполуці $\text{Li}_8\text{Cu}_{12}\text{Al}_6$, розрахована методом TB-LMTO-ASA, наведена на рис. 6.8. E_F лежить у безперервній області DOS, що вказує на металевий характер цієї сполуки. DOS є низьким у всьому діапазоні енергії поблизу рівня Фермі і підтверджує його відносну стабільність. Значення DOS вказують на те, що у сполуці $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{26}$ основний внесок у валентну зону здійснюють атоми Cu.

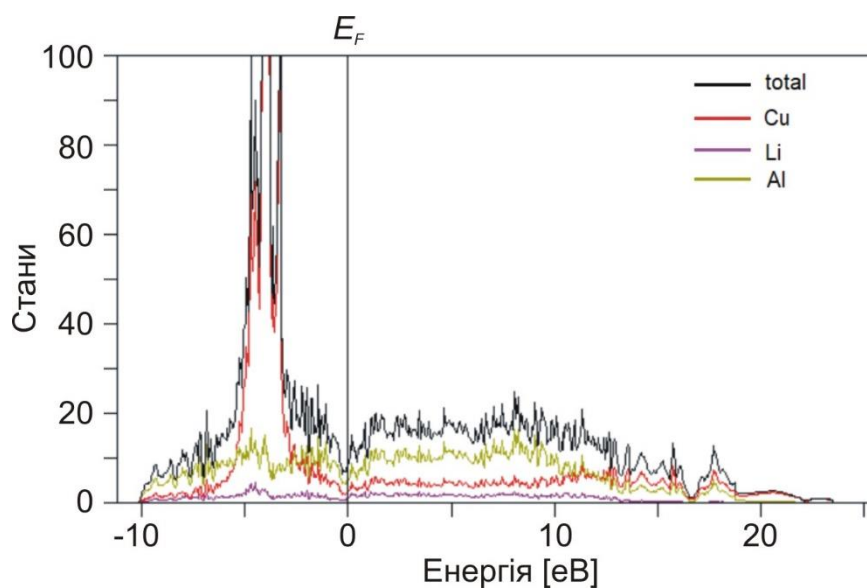


Рис. 6.8. Загальна та часткова DOS для $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{26}$ з розрахунків TB-LMTO-ASA

6.5. $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$

Електронну структуру сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ розраховували за допомогою методу TB-LMTO-ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [421]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Розрахунки TB-LMTO-ASA проводили на впорядкованій моделі $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ зазначеної сполуки. Саме в цій структурі було здійснено найбільшу кількість заміन статистичних сумішей на окремі атоми; статистичні суміші $(\text{Li},\text{Al})_3$, $(\text{Li},\text{Al})_4$ та $(\text{Li},\text{Al})_5$ були замінені на атоми Al, статистична суміш $(\text{Li},\text{Cu})_6$ замінена на атоми Li, а статистична суміш $(\text{Li},\text{Cu})_7$ замінена на атоми Cu. Хімічний зв'язок в інтерметалічній сполуці $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ візуалізується за допомогою зображення ELF, яка показана на рис. 6.9. Характер взаємодії елементів у

сполуці $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ найбільше відрізняється від інших інтерметалідів системи Li-Cu-Al, які були розглянуті в цьому розділі: по перше, не спостерігається значних мінімумів електронної густини на атомах Li (відсутні темно сині області) і концентрація електронної густини лише незначно відрізняється від концентрації електронів навколо атомів Cu; по друге, хоч максимальні ELF спостерігаються навколо атомів Al (оранжеві області), однак відсутні ковалентні взаємодії Al-Al. Незважаючи на відмінності металевий зв'язок в сполуці $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ залишається визначальним.

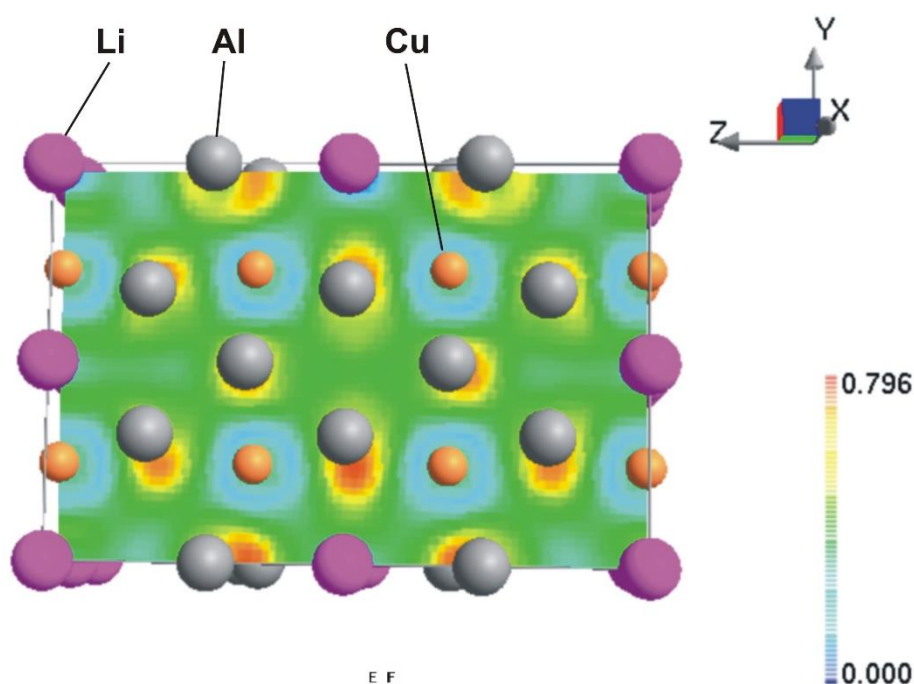


Рис. 6.9. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$

Повна та парціальна DOS у сполуці $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$, розрахована методом ТВ–LMTO–ASA, наведена на рис. 6.10. E_F лежить у безперервній області DOS, що вказує на металевий характер цієї сполуки. DOS є низьким у всьому діапазоні енергії поблизу рівня Фермі і підтверджує його відносну стабільність. Значення DOS вказують на те, що у сполуці $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ основний внесок у валентну зону здійснюють атоми Cu.

6.6. $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$

Електронну структуру сполуки $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ розраховували за допомогою методу ТВ–LMTO–ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи

експериментальні кристалографічні дані [364]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Розрахунки ТВ–LMTO–ASA проводили на впорядкованій моделі $\text{Li}_4\text{Zr}_4\text{Si}_4$ зазначеної сполуки, тобто вважали, що ПСТ 4с зайнята атомами Li повністю. Хімічний зв'язок в ІМС $\text{Li}_4\text{Zr}_4\text{Si}_4$ візуалізується за допомогою зображення ELF, яка показана на рис. 6.11. На відміну від структур, розглянутих вище, в сполуці $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ спостерігається утворення зигзагоподібних полікатионних ланцюгів із атомів Li та Zr, які взаємочергуються, оскільки на обох атомах спостерігається нульове значення електронної густини. Цікаво, що при цьому поліаніон в структурі сполуки $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ не утворюється, адже між атомами Si чітко простежуються світло-блакитні області, які відповідають пониженню значення електронної густини, а її максимуми (оранжеві області) оточують окремі атоми Si.

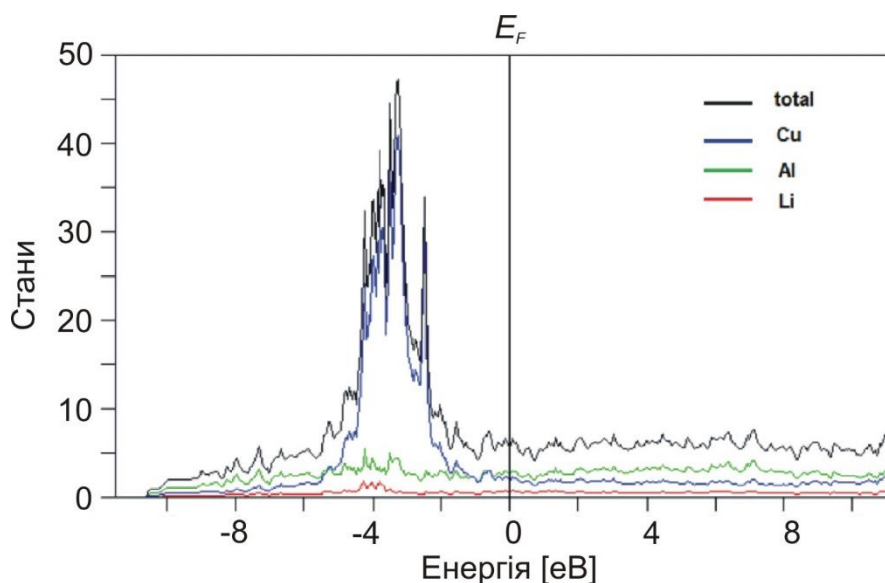


Рис. 6.10. Загальна та часткова DOS для $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ з розрахунків ТВ–LMTO–ASA

Повна та парціальна DOS у сполуці $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$, розрахована методом ТВ–LMTO–ASA, наведена на рис. 6.12. Особливістю цієї сполуки є те, що E_F знаходиться між групами піків. Після області в околі -3 eV збільшується основний внесок у загальну густину станів атомів Zr, тоді як за нижчих енергій основний внесок робили атоми Si.

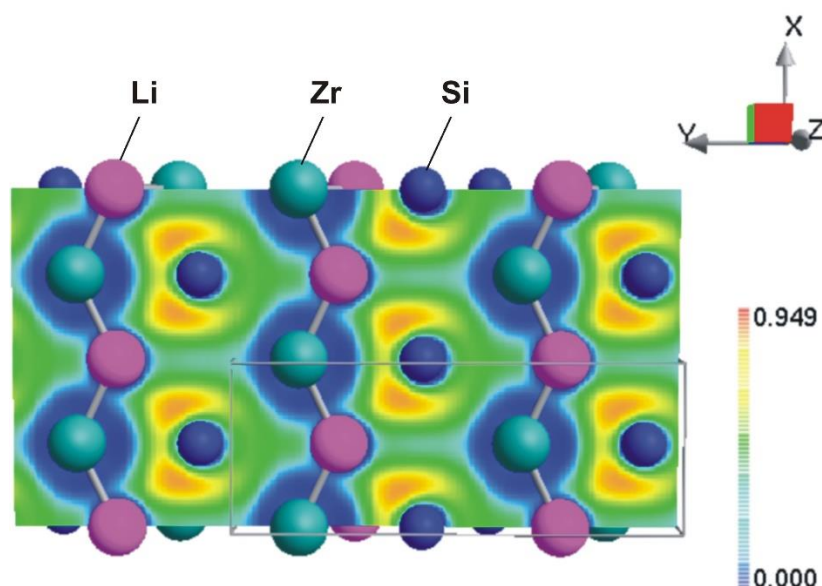


Рис. 6.11. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$

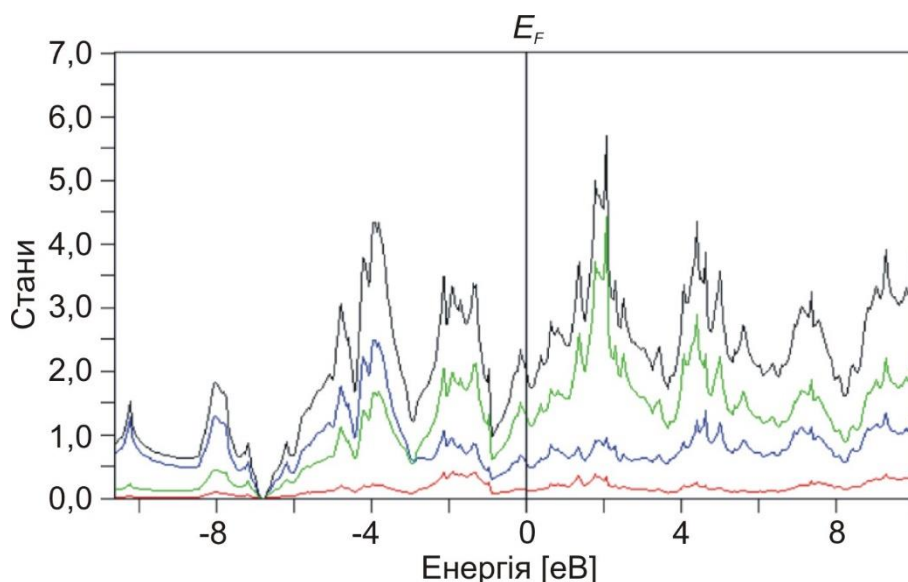


Рис. 6.12. Загальна та часткова DOS (густина станів) для $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ з розрахунків ТВ–LMTO–ASA (червона лінія – Li, синя лінія – Zr, зелена лінія – Si)

6.7. $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$)

Детальний аналіз хімічного зв'язку для впорядкованого складу Li_2AgIn_3 було проведено з використанням експериментальних кристалографічних даних [428] за температур 296 К та 150 К через розрахунок електронної структури та візуалізовано за допомогою зображення ELF. Майже нульова локалізація електронів спостерігається навколо Li та Ag (сині області), що

вказує на те, що ці атоми позитивно поляризовані, тоді як концентрація електронів зосереджується навколо атомів In (рис. 6.13а та 6.13б). Атоми In агломеровані в хвилеподібні ланцюги вздовж $[0\ 0\ 1]$ з відстанню $3,198\ \text{Å}$ між ланцюгами вздовж $[0\ 1\ 0]$.

Загальна та парціальна DOS Li_2AgIn_3 , розрахована методом ТВ–LMTO–ASA, наведена на рис. 6.14а. DOS є досить низьким у всьому діапазоні енергії, особливо в області E_F , що відображає його відносну стабільність. Для отримання кількісної оцінки міцності зв'язку між різними типами атомів у дослідженій структурі було розраховано COHP та iCOHP (табл. 6.1, рис. 6.14б–д). Позитивні значення на кривих –COHP представляють зв'язувальні взаємодії. Як було зазначено вище, всі міжатомні відстані при 150 К менші в порівнянні з міжатомними відстанями при 296 К. Однак сила зв'язку між атомами змінюється нерівномірно. Цю аномалію чітко видно при дослідженні різниці відстаней ($\Delta\delta = \delta_{296\text{ К}} - \delta_{150\text{ К}}$) і міцністю зв'язку (Δ_{iCOHP}) за температур 296 К і 150 К (Табл. 6.1). Більшість взаємодій між атомами є сильнішими за температури 150 К, особливо між In1–In1 ($\Delta_{\text{iCOHP}} = 0,036$), але міцність деяких зв'язків залишається практично на тому самому рівні, як у випадку Ag–(Li,Ag) ($\Delta_{\text{iCOHP}} = 0,004$), In2–(Li,Ag) ($\Delta_{\text{iCOHP}} = 0,003$) та In2–Li ($\Delta_{\text{iCOHP}} = 0,001$). Ці результати вказують на високу рухливість атомів літію в каналах поліаніонних ланцюгів $[-\text{In}-\text{In}-]$.

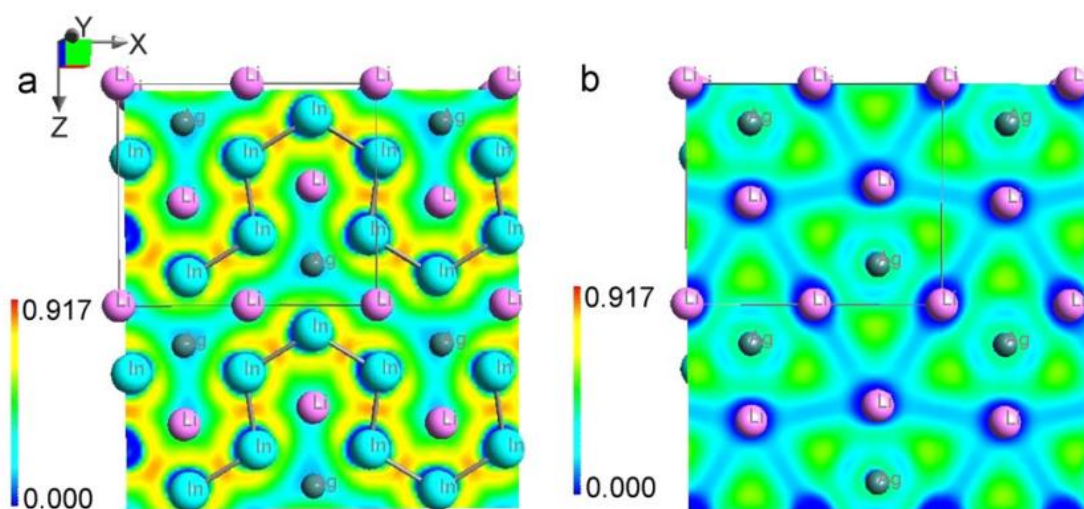


Рис. 6.13. Зображення ELF навколо атомів при $y = 1/2$ (а) та $y = 0$ (б) для $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$

Табл. 6.1 Міжатомні відстані, КЧ і іСОНР (еВ на зв'язок на комірку) в області E_F для $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$)

Атом1	Атом2	КЧ	296 К		150 К		$\Delta\delta = \delta_{296\text{К}} - \delta_{150\text{К}}$	$\Delta_{\text{-iCOHP}}$
			$\delta, \text{\AA}$	-iCOHP, eB	$\delta, \text{\AA}$	-iCOHP, eB		
Ag	2(Li,Ag)	9	2,748(1)	0,206	2,7363(9)	0,202	0,0117	0,004
	Li		2,86(4)	0,199	2,82(3)	0,205	0,04	0,006
	4In1		2,885(1)	1,183	2,869(1)	1,193	0,016	0,01
	2In2		2,950(2)	1,028	2,930(2)	1,033	0,02	0,005
In1	2Ag	12	2,885(1)	1,183	2,869(1)	1,192	0,016	0,009
	In1		2,920(2)	1,953	2,905(2)	1,989	0,015	0,036
	In2		2,976(1)	1,771	2,962(1)	1,791	0,014	0,02
	2(Li,Ag)		3,039(1)	0,214	3,018(1)	0,216	0,021	0,002
	2Li		3,18(2)	0,201	3,15(2)	0,208	0,03	0,007
	2In1		3,198(1)	0,892	3,1726(9)	0,922	0,0254	0,03
	2Li		3,21(1)	0,189	3,20(1)	0,190	0,01	0,001
In2	2Ag	12	2,950(2)	1,027	2,930(2)	1,033	0,02	0,006
	2In1		2,976(1)	1,771	2,962(1)	1,792	0,014	0,021
	4(Li,Ag)		3,0067(8)	0,227	2,9905(7)	0,224	0,0162	0,003
	2Li		3,14(2)	0,232	3,14(3)	0,231	0	0,001
	2In2		3,198(1)	0,902	3,1726(9)	0,928	0,0254	0,026
(Li,Ag)	2Ag	12	2,748(1)	0,206	2,7363(9)	0,202	0,0117	0,004
	4In2		3,0067(8)	0,227	2,9905(7)	0,224	0,0163	0,003
	4In1		3,039(1)	0,215	3,018(1)	0,216	0,021	0,001
	2(Li,Ag)		3,198(1)	0,020	3,1726(9)	0,021	0,0254	0,001
Li	Ag	13	2,86(4)	0,199	2,82(3)	0,205	0,04	0,006
	2In2		3,14(2)	0,232	3,14(3)	0,231	0	0,001
	4In1		3,18(2)	0,189	3,15(2)	0,208	0,03	0,019
	2Li		3,198(1)	0,040	3,1726(9)	0,041	0,0254	0,001
	4In1		3,21(1)	0,189	3,20(1)	0,190	0,01	0,001

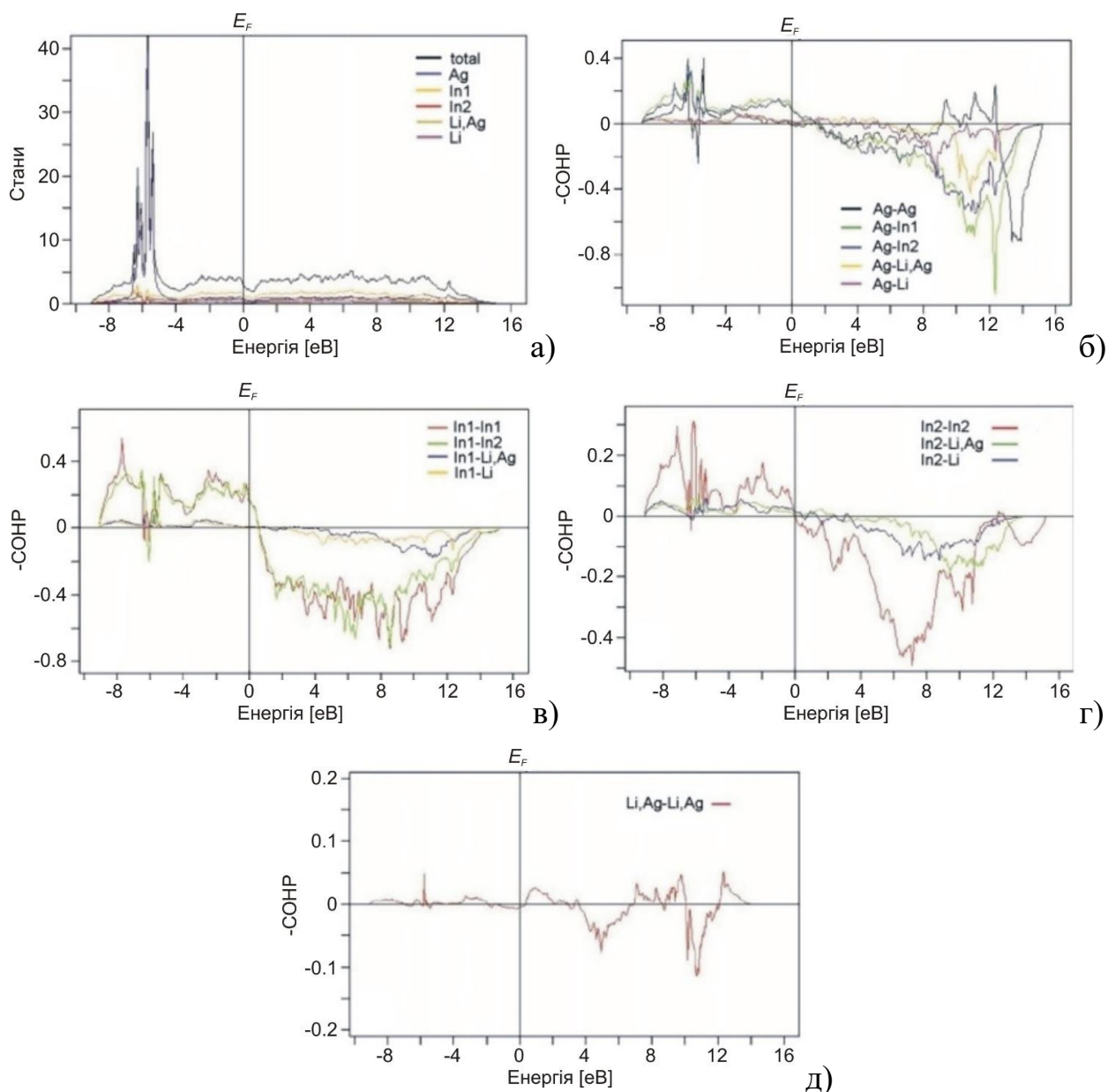


Рис. 6.14. Повна та часткові DOS (а) та COHP (б-д) для $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ з розрахунків ТВ-LMTO-ASA

6.8. $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$

Електронну структуру сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ розраховували за допомогою методу ТВ-LMTO-ASA, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [431]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Хімічний зв'язок в інтерметалічній сполуці $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ візуалізується за допомогою зображення ELF, яке показано на рис. 6.15. Повна та часткова DOS показані на рис. 6.16.

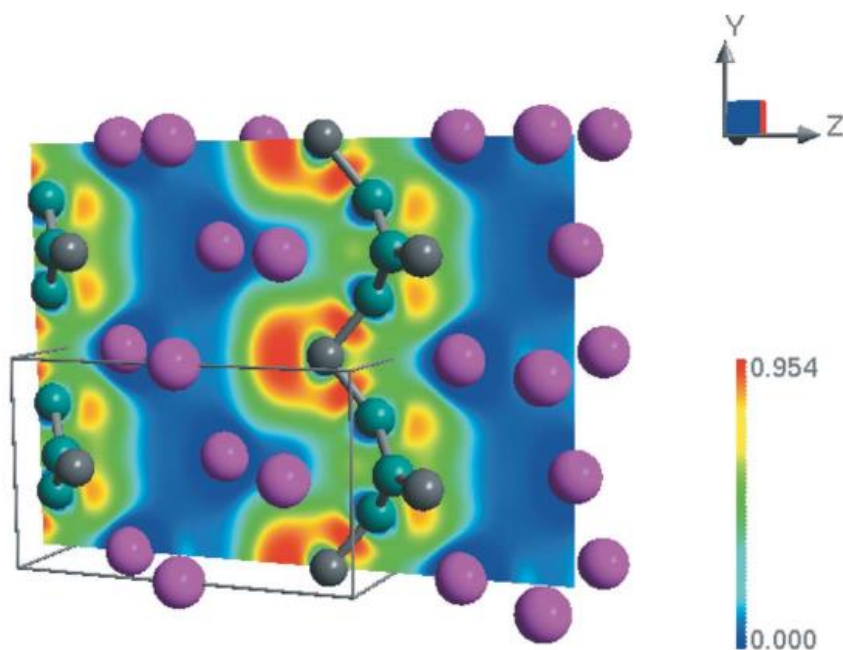


Рис. 6.15. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$.

E_F лежить у безперервній області DOS, що вказує на металевий характер сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. DOS є низьким у всьому діапазоні енергії поблизу рівня Фермі і підтверджує його відносну стабільність. $i\text{COHP}$ демонструє сильний зв'язок $\text{B}\cdots\text{C}$ ($d = 1,5654 \text{ \AA}$ та $-i\text{COHP} = 7,773 \text{ eV}$) між -7 і -4 eV (рис. 6б). Дещо слабший зв'язок спостерігається між атомами B, з $d = 1,6667 \text{ \AA}$ і $-i\text{COHP} = 5,286 \text{ eV}$. Зв'язок $\text{Li}\cdots\text{B}$ має $d = 2,102 \text{ \AA}$ і $-i\text{COHP} = 0,355 \text{ eV}$, тому він набагато слабший. Найслабший зв'язок між атомами Li ($d = 2,920 \text{ \AA}$ і $-i\text{COHP} = 0,073 \text{ eV}$)

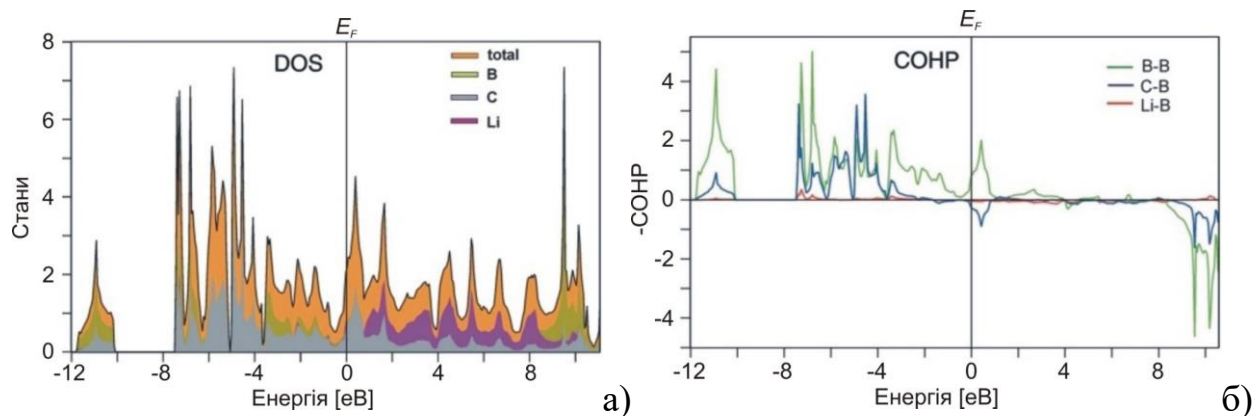


Рис. 6.16. Загальна та часткова DOS (а) та $-i\text{COHP}$ криві (б) для $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ з розрахунків ТВ-LMTO-ASA

6.9. LiBC₃

Електронну структуру LiBC₃ було розраховано методом ТВ–LMTO–ASA. Електронні енергії були розраховані за допомогою теорії функціоналу густини на основі наближення локальної густини для обмінно-кореляційного функціоналу, параметризованого фон Бартом і Гедіном.

Хімічний зв'язок у LiBC₃ інтерпретовано на основі експериментальних кристалографічних даних [429] і розрахунків електронної структури за допомогою зображення ELF. Атоми Li позитивно поляризовані, оскільки функція електронної локалізації прямує до нуля, тоді як максимальне значення функції електронної локалізації спостерігається між атомами В і С, а також між атомами С і С (рис. 6.17).

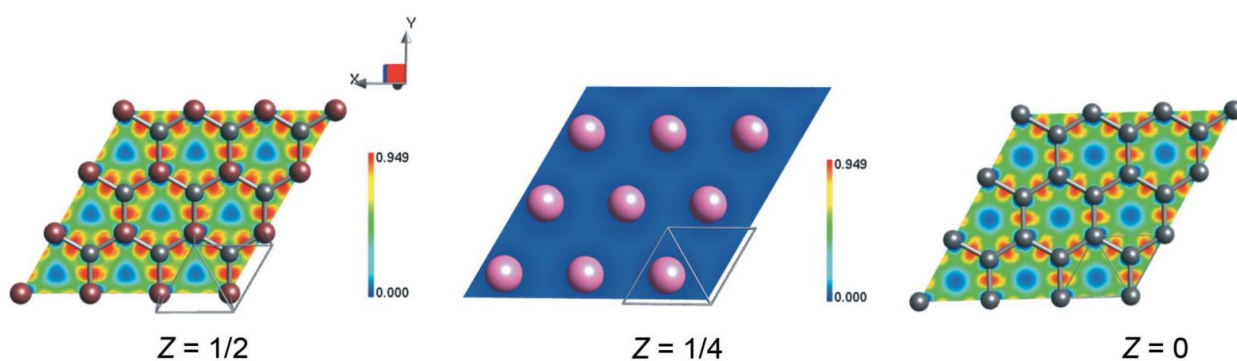


Рис. 6.17. Зображення ELF навколо атомів для (ліворуч) гетероатомної сітки ($z = 1/2$), (посередині) літєвого шару ($z = 1/4$) і (праворуч) графітової сітки ($z = 0$) LiBC₃

Графічне зображення повної та часткової DOS показано на рис. 6.18а. Внесок s -станів атомів Li знаходиться у валентній зоні від -12 до -6 еВ. Стани p -типу атомів С і В також розташовані в одній області VB. Зв'язок С–С у графітовій сітці та зв'язок В–С у гетероатомній сітці подібні до конфігурацій sp^2 , де кожна p -зв'язуюча орбіталь зайнята $2p_z$ електронами (з атомів С і В). $2s$ електрони Li переходять на $2p_z$ орбіталі В подібно, як у відомій фазі Li_xBC [453].

Для кількісної оцінки міцності зв'язку між різними типами атомів було розраховано СОНР та іСОНР (рис. 6.18б). Розраховані енергії показують різку різницю між зв'язками В–С ($d = 1,489 \text{ \AA}$ і $-i\text{СОНР} = 9,0169 \text{ eV}$) і С–С ($d = 1,489 \text{ \AA}$ і $-i\text{СОНР} = 9,5774 \text{ eV}$) порівняно з іншими взаємодіями, такими як Li–В або Li–С. Таким чином, у цій структурі атоми В і С, а також С і С утворюють ковалентні зв'язки, міцність яких на порядок перевищує енергію Li–В ($d = 2,384 \text{ \AA}$ і $-i\text{СОНР} = 0,2082 \text{ eV}$) і Li–С ($d = 2,384 \text{ \AA}$ і $-i\text{СОНР} = 0,2705 \text{ eV}$).

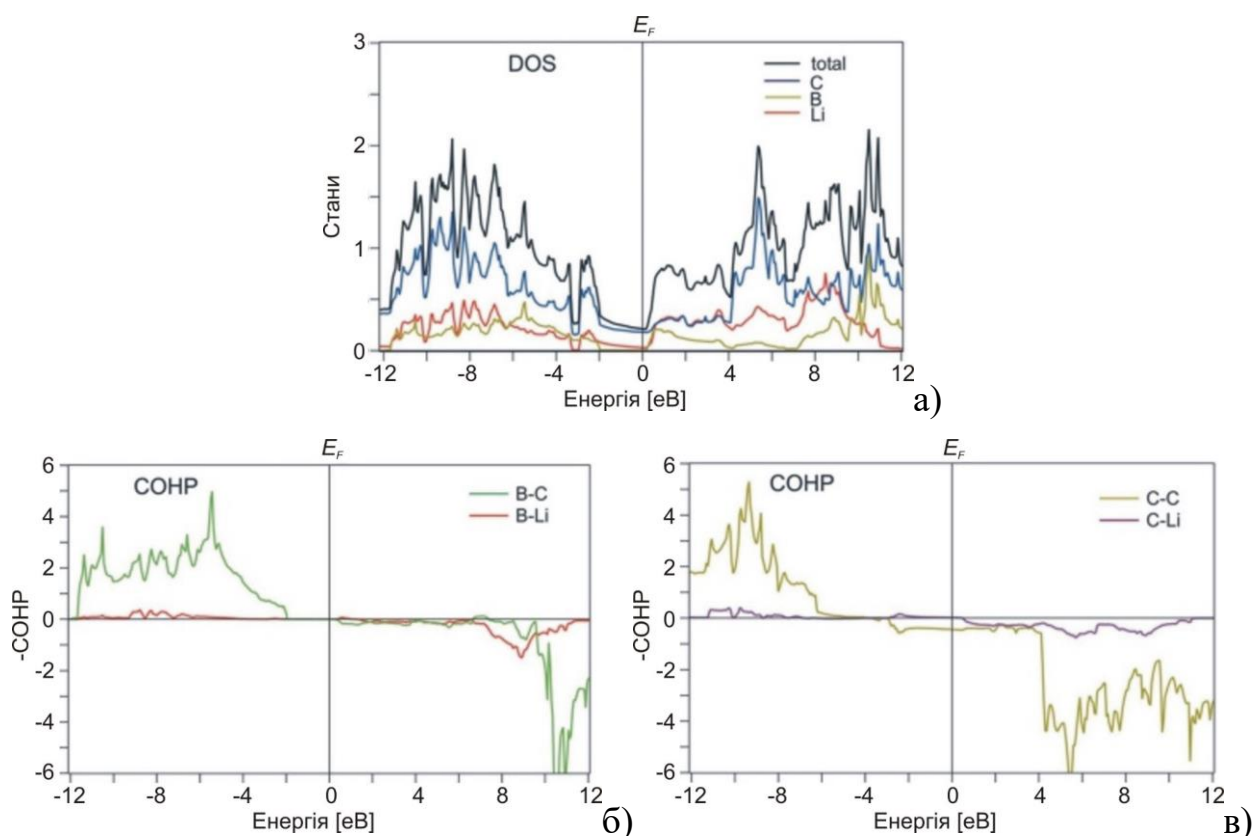


Рис. 6.18. Загальна та часткова DOS(а) та –СОНР (б) для LiBC₃ з розрахунків ТВ–LMTO–ASA

6.10. Li₄Ge₂V

Щоб оцінити хімічний зв'язок у сполуці Li₄Ge₂V, електронну структуру було розраховано за допомогою методу ТВ–LMTO–ASA, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [427]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Зображення ELF, яке показано на рис. 6.19, було використано для візуалізації хімічного зв'язку в

сполуці $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$. Майже нульова локалізація електронів спостерігається навколо Li (сині області), що вказує на те, що ці атоми позитивно поляризовані, тоді як концентрації електронів вищі навколо Ge та B. Дані розрахунків електронної структури та кристалохімічного аналізу свідчать про те, що бор і германій утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{B}_3\text{Ge}_6]^{n-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатіонами $12n[\text{Li}]^{m+}$.

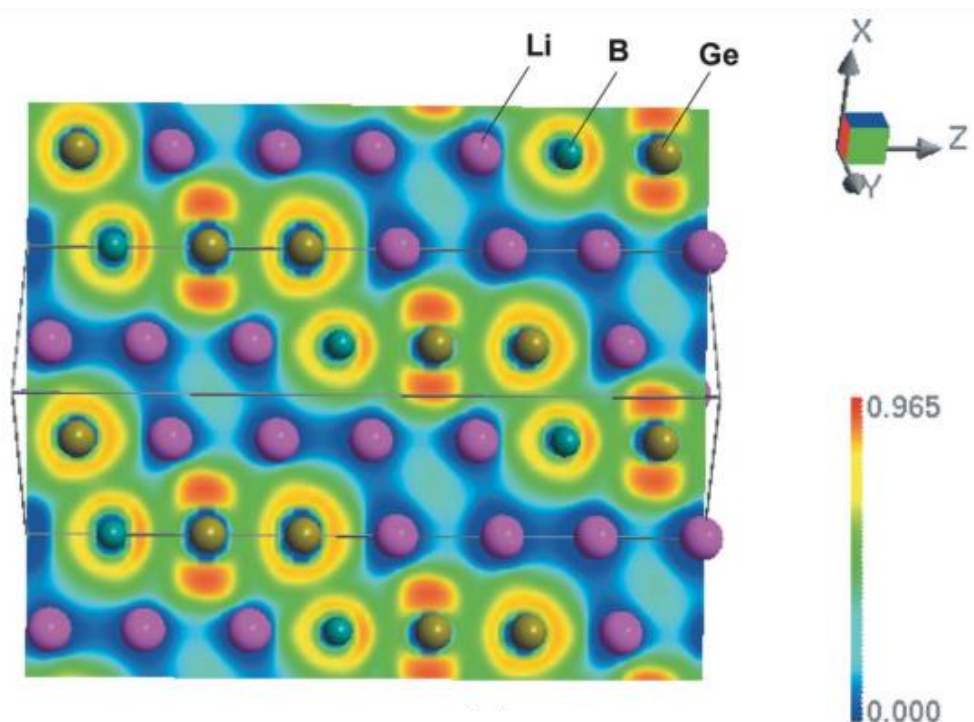


Рис. 6.19. Зображення ELF навколо атомів на рівні 0,60 для $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$

Чисельні значення DOS в області E_F (рис. 6.20), величина $i\text{COHP}$ та міжатомні відстані вказують на металеві зв'язки на додаток до деяких незначних частково йонних взаємодій між полікатіонами та поліаніонами, а також ковалентний внесок у зв'язки між атомами B і Ge. $-i\text{COHP}$ демонструють міцний хімічний зв'язок для B–Ge ($d = 2,6026 \text{ \AA}$ і $-i\text{COHP} = 1,940 \text{ eV}$) і Ge–Ge ($d = 2,5738 \text{ \AA}$ і $i\text{COHP} = 2,227 \text{ eV}$). Зв'язки Li–B і Li–Ge значно слабкіші порівняно із зв'язками Ge–B, і їх величини становлять $-i\text{COHP} = 0,311 \text{ eV}$ ($d = 2,34 \text{ \AA}$) і $-i\text{COHP} = 0,328 \text{ eV}$ ($d = 2,45 \text{ \AA}$) відповідно.

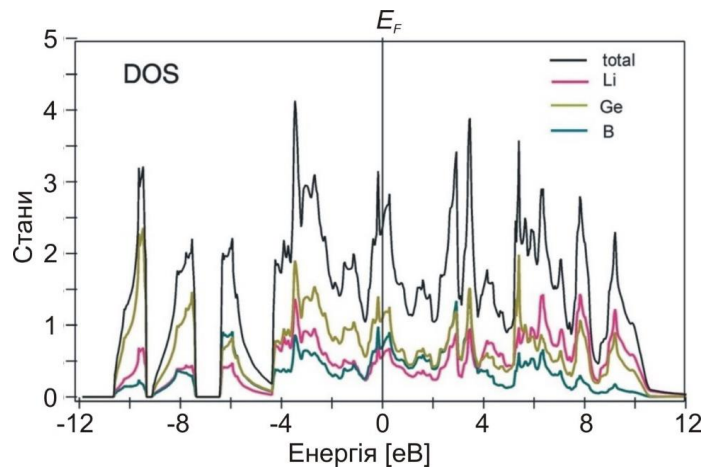


Рис. 6.20. Повна і часткова DOS для $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ з розрахунків TB-LMTO-ASA

6.11. $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$

Для оцінки хімічного зв'язку в сполуці $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ проведено розрахунки електронної структури за допомогою методу TB-LMTO-ASA, використовуючи експериментальні кристалографічні дані [410]. Обмін і кореляція були інтерпретовані в наближенні локальної густини. Зображення ELF, яке показано на рис. 6.21, було використано для візуалізації хімічного зв'язку в ІМС $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. Майже нульова локалізація електронів спостерігається навколо Li (блакитні області), що вказує на те, що ці атоми поляризовані позитивно, тоді як навколо положень Sn та Al концентрації електронів є вищою. Дані розрахунків електронної структури та кристалохімічного аналізу свідчать про те, що Sn та Al утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{Al}_4\text{Sn}_5]^{m-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатионами літію.

DOS в області E_F (рис. 6.22) вказує на домінування металевого зв'язку на додаток до часткових йонних взаємодій між полікатионами та поліаніонами, а також деякі ковалентні взаємодії Sn-Sn та Al-Sn.

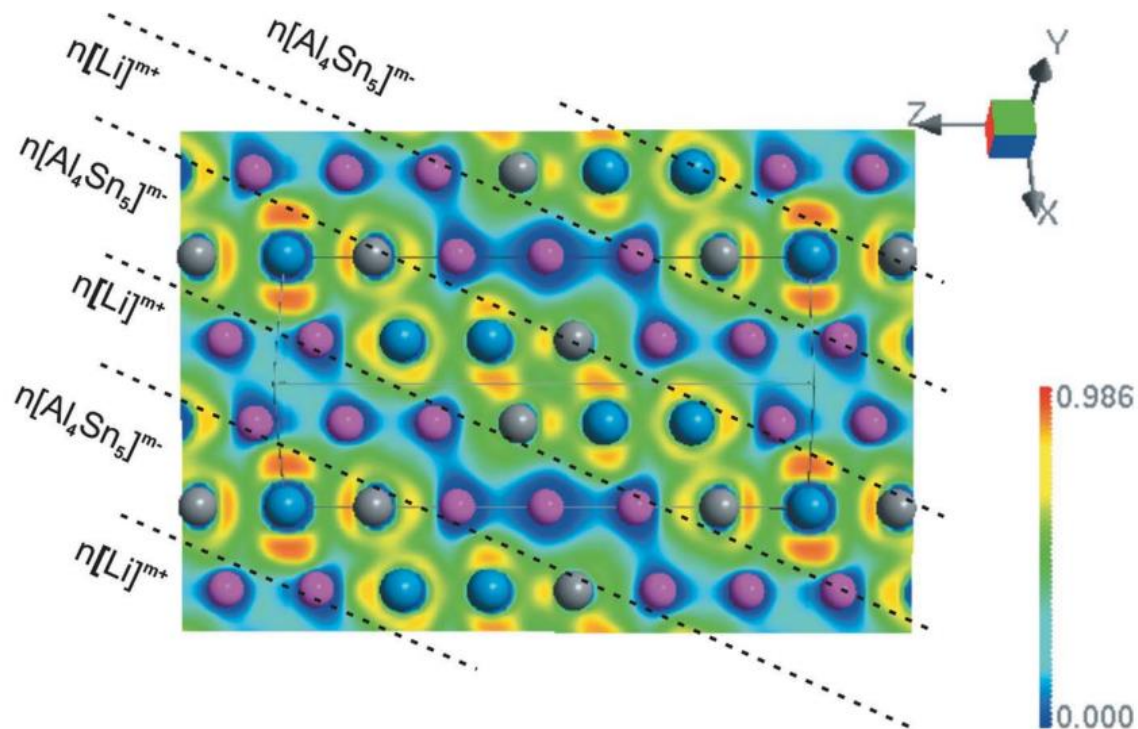


Рис. 6.21. Зображення ELF навколо атомів для $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ (пунктирні лінії розділяють шари полікатионів і поліаніонів)

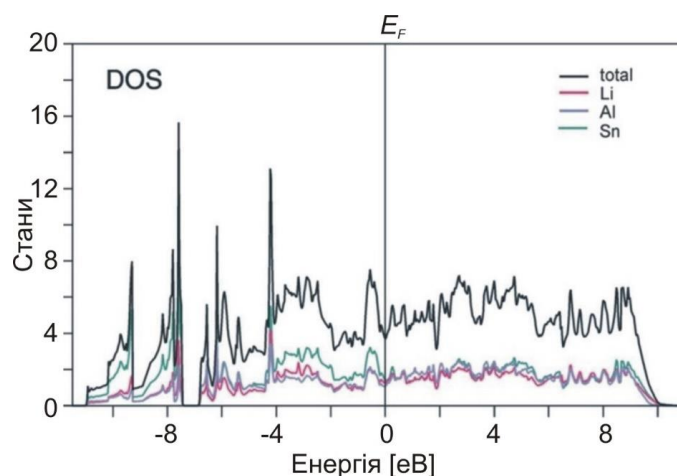


Рис. 6.22. Густина станів (DOS) в структурі сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$

6.12. Li_2Bi

Сполука Li_2Bi належить до «класичних» фаз Цинтля, оскільки містить лужний метал (Li) та *p*-елемент (Bi), є електронно збалансованою (атоми літію утворюють позитивно заряджені полікатиони $2n[\text{Li}]^{\delta+}$, які компенсують негативний заряд поліаніонів $n[\text{Bi}]^{2\delta-}$) і має вузьку область гомогенності (рис.

3.9). Розрахунки електронної структури методом TB-LMTO-ASA підтверджують концепцію фази Цинтля і перенесення заряду від Li до Bi. Зображення ELF показано на рис. 6.23. Як правило, у випадку повністю делокалізованого електрона значення ELF дорівнює 0, а у випадку повністю локалізованого електрона дорівнює 1. Для досліджуваних фаз ELF чисельно обмежений між 0 (навколо Li) і 0,953 (навколо Bi). Таким чином, незважаючи на часткову йонізацію всіх атомів, все ще є достатньо делокалізованих електронів, які забезпечують наявність металевого зв'язку. Значне зменшення DOS в області E_F (рис. 6.24а) свідчить про напівпровідникову поведінку. Така поведінка характерна для фаз Цинтля, які є поганими провідниками або напівпровідниками.

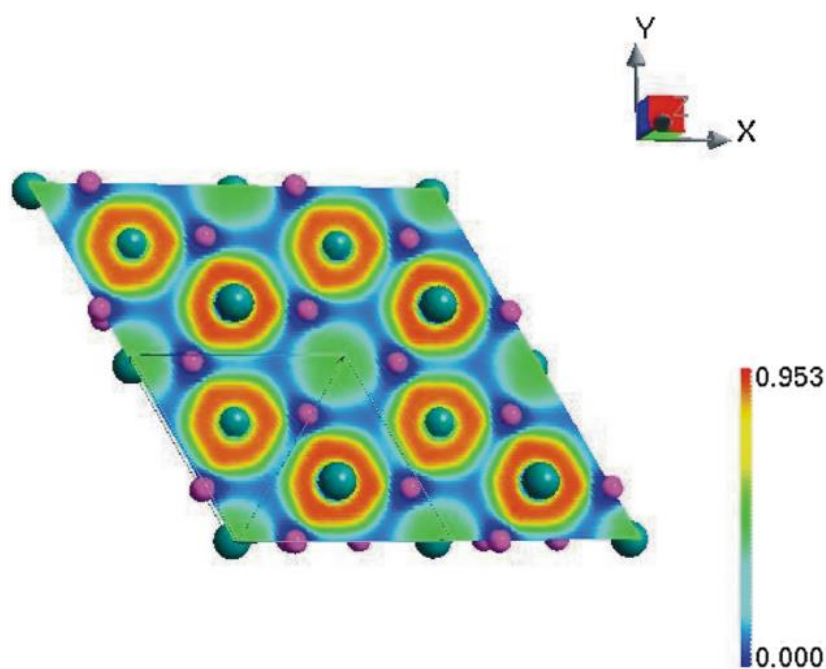


Рис. 6.23. Зображення ELF навколо атомів для Li_2Bi (б)

Кількісну оцінку міцності зв'язку між різними типами атомів у Li_2Bi було отримано з СОНР та іСОНР на основі даних про кристалічну структуру (рис. 6.24б; табл. 6.2). З кривих СОНР найбільш сильні взаємодії виявляються між атомами Bi-Bi. Відстань Bi1-Bi1 (2,9720 Å) коротша, ніж Bi2-Bi2 (3,4176 Å), що вказує на збільшення міцності зв'язку та зміну параметра -іСОНР від 1,727 до 0,754 еВ, відповідно. Взаємодії між атомами Li і Bi дещо слабші і на

найкоротших відстанях є в межах 0,363-0,585 еВ. Аналіз міжатомних відстаней разом із розрахунками електронної структури вказує на присутність металевого типу зв'язку попри існування частково йонного зв'язку, викликаного перенесенням заряду від Li до Bi.

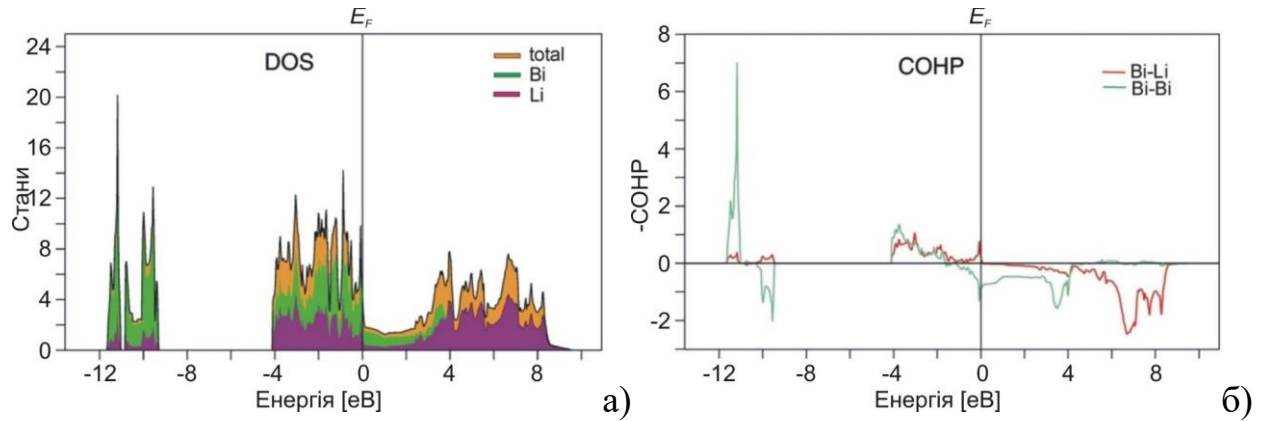


Рис. 6.24. Густина станів (DOS) (а) і гамільтоніани заселеності кристалічних орбіталей ($-\text{COHP}$) на зв'язок (б) для Li_2Bi з розрахунків LMTO

Табл 6.2. Координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі сполуки Li_2Bi

Атом	ПСТ	Заселеність	x/a	y/b	z/c	$B \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Bi1	4f	1	1/3	2/3	0,03260(8)	2,28(3)
Bi2	2b	1	0	0	1/4	2,10(3)
Li1	6h	1	0,383(5)	0,376(4)	1/4	3,0(4)
Li2	6g	1	0,289(4)	0	0	3,0(4)

РОЗДІЛ 7. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ

В цьому розділі розглядається детальніше дослідження оптичних властивостей сплавів систем літій – *d*-метал – *p*-елемент.

Серед металевих речовин така властивість, як колір є незвичайною і високо цінується, прикладом чого є широке використання золота (а також різних сплавів з міддю, сріблом та іншими металами) у ювелірних виробках і декоративних покриттях, що лежить в основі багатомільярдної світової індустрії [454-459]. Окрім золота та його сплавів, інтерметалічні сполуки також можуть проявляти колір, але надзвичайно рідко: із 10^5 - 10^6 відомих інтерметалічних сполук лише $\sim 10^2$ мають забарвлення [460,461]. Серед них можна виділити бінарні інтерметаліди *d*-металів з *p*-елементами: темно-синій CoSi_2 [462], фіолетовий AuAl_2 [463-465], жовтий PtAl_2 [466], червоний PdIn [467], тернарні Li- або Mg-вмісні інтерметаліди [162,468] та чотирьохкомпонентні фази, наприклад, LiMgPdSn [457,468].

Враховуючи наявність сильно делокалізованих електронів, типові металеві речовини мають рівномірно високу оптичну відбивну здатність у видимій області електромагнітного спектру, що призводить до їхнього характерного блискучого вигляду. Навпаки, кілька винятків, які демонструють колір, роблять це тому, що вони мають краї поглинання, які потрапляють у видиму область, що відповідає електронним переходам у діапазоні 1,5–3,0 еВ. Електронні умови для появи кольору можуть бути пов'язані з хімічними та структурними особливостями:

- наявність гострих піків у густині станів (DOS), які призводять до чітких країв поглинання, що вимагає високої симетрії просторової групи;
- розміщення рівня Фермі таким чином, щоб ці стани з високим DOS були повністю заповнені, що вимагає *d*-металів з великою кількістю *d*-електронів;
- виконання правила дипольного відбору ($\Delta l \pm 1$) вимагає сильного змішування металевих *d* та металоїдних *s/p* станів [469].

Не випадково багато раніше відомих кольорових інтерметалідів є фазами Цинтля, СТ NaTl , оскільки вони є особливим класом інтерметалічних сполук,

які задовольняють нормальні правила валентності, що призводить до наявності псевдощілини в DOS, яка відокремлює заповнені електронами зв'язуючі орбіталі від порожніх антизв'язуючих орбіталей. Цю ситуацію можна порівняти з забарвленими напівпровідниками, оскільки в DOS існує енергетична щілина, а не псевдощілина.

Одним із сучасних застосувань кольорових інтерметалідів є їхнє використання як плазмонних матеріалів [470].

Більшість відомих кольорових інтерметалідів містять дорогоцінні метали (наприклад, Pd, Pt, Ag, Au), зазвичай у поєднанні з Li або Mg. Появу кольору в таких сполуках зазвичай відзначали як побічне спостереження, а не цільову властивість. Було б бажано відкрити нові кольорові інтерметаліди, отримані з менш дорогими компонентами, за допомогою більш спрямованого підходу з метою зрозуміти, як колір виникає через структурні та електронні особливості.

7.1. Залежність кольорів сплавів від VEC

Попередньо в розділі 3.3.1 вже згадувалось про забарвлення сплавів в області гомогенності обширного твердого розчину Ag в бінарній фазі Цинтля LiIn. Особливістю цього твердого розчину є те, як кольори досліджуваних фаз Цинтля, СТ NaTl, корелюють із VEC, як уже було встановлено для квазібінарного перетину $Li_{0,5}(Ag_{1-x}In_x)_{0,5}$ з $0,47 \leq x \leq 1,00$, тобто зі зменшенням VEC колір змінюється з сірого на червонуватий до яскраво-жовтого [385], тобто зі зменшенням VEC колір змінюється з сірого через зеленувато-блакитний на червонуватий і до яскраво-жовтого. Детальний аналіз зміни кольору від складу сплавів вздовж різних перетинів представлено в табл. 7.1. та на рис. 7.1 а-в.

Також зміна кольорів сплавів відбувається в областях гомогенності неперервних рядів твердих розчинів на перетинах $Li(Zn_xAl_{1-x})$ (рис. 7.2а) та $Li(Zn_xGa_{1-x})$ (рис. 7.2б) та обмежених твердих розчинів на перетині $Li(Zn_xIn_{1-x})$ (рис. 7.2в). Дані про зміну кольорів приведено в табл. 7.2.

Табл. 7.1. Колір сплавів Li-Ag-In в області гомогенності фази Цинтля СТ NaTl вздовж перетинів $Li_x(Ag_{0,5}In_{0,5})_{1-x}$ (1), $Li_x(Ag_{\approx 0,25}In_{\approx 0,75})_{1-x}$ (2), Li_xIn_{1-x} (3) [384] та $Li_{0,5}(Ag_{1-x}In_x)_{0,5}$ (4) [385]

№ перет.	Склад	Співвідн. Ag/In	VEC	Колір	Код кольору	
1	$Li_{47,0}Ag_{26,5}In_{26,5}$	1:1,00	1,53	↑ поступово змінюється від золотисто-жовтого до червоно-фіолетового ↓ поступово змінюється від золотисто-жовтого до світло жовтого	#826263	
	$Li_{48,0}Ag_{26,0}In_{26,0}$		1,52		#A17A54	
	$Li_{49,0}Ag_{25,5}In_{25,5}$		1,51		#AD9066	
	$Li_{50,0}Ag_{25,0}In_{25,0}$		1,50		#A27886	
	$Li_{51,0}Ag_{24,5}In_{24,5}$		1,49		#AA976D	
	$Li_{52,0}Ag_{24,0}In_{24,0}$		1,48		#AE996C	
	$Li_{53,0}Ag_{23,5}In_{23,5}$		1,47		#A79264	
	$Li_{56,0}Ag_{22,0}In_{22,0}$		1,44		#BDA775	
	$Li_{59,0}Ag_{20,5}In_{20,5}$		1,41		#BDAD8D	
$Li_{60,0}Ag_{20,0}In_{20,0}$	1,40	#D6C7A0				
2	$Li_{50,0}Ag_{12,5}In_{37,5}$	1:3,00	1,75	зеленувато-блакитний	#7AEED8	
	$Li_{53,0}Ag_{11,0}In_{36,0}$	1:3,27	1,72	блакитний	#5B6E86	
	$Li_{56,0}Ag_{9,5}In_{34,5}$	1:3,63	1,69	темно-блакитний	#3A6283	
3	$Li_{47,5}In_{52,5}$	–	2,05	сірий		
	$Li_{48,5}In_{51,5}$		2,03			
	$Li_{49,0}In_{51,0}$		2,02			
	$Li_{49,5}In_{50,5}$		2,01			
	$Li_{50,0}In_{50,0}$		2,00			
	$Li_{51,5}In_{48,5}$		1,97			
	$Li_{52,5}In_{47,5}$		1,95			
	$Li_{54,5}In_{45,5}$		1,91			
4	$Li_{50,0}In_{50,0}$	–	2,00	сірий		
	$Li_{50,0}Ag_{5,0}In_{45,0}$		1:9,00		1,90	світло синювато-зеленуватий
	$Li_{50,0}Ag_{12,5}In_{37,5}$		1:3,00		1,75	зеленувато-блакитний
	$Li_{50,0}Ag_{20,0}In_{30,0}$		1:1,50		1,60	червонувато-фіолетовий
	$Li_{50,0}Ag_{25,0}In_{25,0}$		1:1,00		1,50	золотисто-жовтий
	$Li_{50,0}Ag_{26,5}In_{23,5}$		1:0,89		1,47	світло жовтий

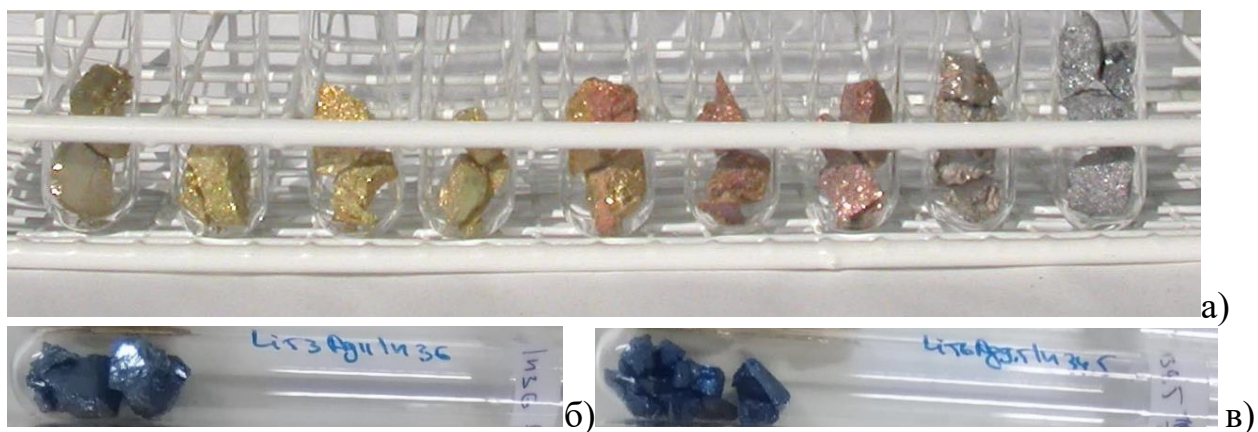


Рис. 7.1. Серії кольорових сплавів на перетині $\text{Li}_x(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{1-x}$ (зліва направо: $\text{Li}_{62}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{38}$, $\text{Li}_{56}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{44}$, $\text{Li}_{53}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{47}$, $\text{Li}_{52}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{48}$, $\text{Li}_{48}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{52}$, $\text{Li}_{47}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{53}$, $\text{Li}_{44}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{56}$, $\text{Li}_{38}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{62}$, $\text{Li}_{33,3}(\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{66,7}$) (а), $\text{Li}_{53,0}\text{Ag}_{11,0}\text{In}_{36,0}$ (б) та $\text{Li}_{56,0}\text{Ag}_{9,5}\text{In}_{34,5}$ (в)



Рис. 7.2. Серії кольорових сплавів на перетинах $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x})$ (а), та $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Ga}_{1-x})$ (б) та $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{In}_{1-x})$ (в) з табл. 7.2

Табл. 7.2. Колір сплавів в областях гомогенності неперервних рядів твердих розчинів на перетинах $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x})$ (рис. 7.1б) та $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Ga}_{1-x})$ (рис. 7.1в) та обмежених твердих розчинів на перетині $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{In}_{1-x})$

Склад	Співвідн. Zn/M	VEC	Колір	Код кольору
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_5\text{Al}_{45}$	1:9,00	1,95	↑ поступово змінюється від жовто-оранжевого через червоно- фіолетовий та сіро- блакитний до сірого	#6D727E
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{10}\text{Al}_{40}$	1:4,00	1,90		#7D8998
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{15}\text{Al}_{35}$	1:2,33	1,85		#525661
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{20}\text{Al}_{30}$	1:1,50	1,80		#4B5A71
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{25}$	1:1,00	1,75		#766D82
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{20}$	1:0,67	1,70		#716980
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Al}_{15}$	1:0,43	1,65		#5D4B61
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Al}_{10}$	1:0,25	1,60		#8A676E
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Al}_5$	1:0,11	1,55		#AA9371
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_5\text{Ga}_{45}$	1:9,00	1,95	↑ поступово змінюється від золотисто-жовтого через жовто-оранжевий та фіолетовий до сірого	#70758C
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{10}\text{Ga}_{40}$	1:4,00	1,90		#8F9BA4
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{15}\text{Ga}_{35}$	1:2,33	1,85		#7F9098
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{20}\text{Ga}_{30}$	1:1,50	1,80		#828A99
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{25}\text{Ga}_{25}$	1:1,00	1,75		#AA8D9F
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{30}\text{Ga}_{20}$	1:0,67	1,70		#B09CA7
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Ga}_{15}$	1:0,43	1,65		#B59997
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Ga}_{10}$	1:0,25	1,60		#CBBAA2
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Ga}_5$	1:0,11	1,55		#B1A58D
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_5\text{In}_{45}$	1:9,00	1,95	↑ поступово змінюється від жовто-оранжевого через фіолетовий та блакитний до сірого	#7980589
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{10}\text{In}_{40}$	1:4,00	1,90		#7C8590
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{15}\text{In}_{35}$	1:2,33	1,85		#6C7884
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{20}\text{In}_{30}$	1:1,50	1,80		#4E616F
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{25}\text{In}_{25}$	1:1,00	1,75		#475D74
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{30}\text{In}_{20}$	1:0,67	1,70		#716E7F
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{35}\text{In}_{15}$	1:0,43	1,65		#836C7B
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{40}\text{In}_{10}$	1:0,25	1,60		#A9898E
$\text{Li}_{50}\text{Zn}_{45}\text{In}_5$	1:0,11	1,55		#9E908C

Попри загальну тенденцію зміни кольорової гама сплавів від жовтих через червоні, фіолетові та блакитні тони до сірих із зростанням VEC (рис. 7.1 та 7.2) в системах Li-Ag-In та Li-Zn-M спостерігається незначна відмінність між ними, внаслідок чого за однакових значень VEC сплави мають різні кольори. Це явище потребує додаткового вивчення і тому для окремих сплавів було проведено детальніші дослідження оптичних властивостей.

7.2. Кольорові сплави LiCu_2Al та LiCu_2Ga

Однорідні, фазово чисті зразки з найбільш інтенсивними кольорами були отримані в результаті індукційної плавки [401]: LiCu_2Al червоного кольору, а LiCu_2Ga – жовтого. Кольори залишались незмінними протягом двох-трьох днів, поступово деградуючи, так що червоний колір LiCu_2Al перетворювався на темніший відтінок, а жовтий колір LiCu_2Ga бліднув. Однак порошкові дифрактограми зняті навіть через рік, не показали практично ніяких змін у литих зразках (рис. 7.3.), що означає, що погіршення кольору, яке спостерігається через кілька днів, є поверхневим явищем. Стабілізувати поверхню сплавів для їхнього подальшого застосування можна нанісши на них органічний лак.

Спектри оптичного відбиття вимірювали як на литих, так і на порошкових зразках. Для LiCu_2Al спектри порошкових зразків демонструють дещо іншу інтенсивність; для LiCu_2Ga спектри майже однакові для обох типів зразків (рис. 7.4).

Спектри порошку, як правило, показують зниження відбивної здатності через кілька днів. Якщо аналіз обмежити литими зразками, то ці спектри узгоджуються з кольорами, що спостерігаються для LiCu_2Al і LiCu_2Ga , і можуть бути порівняні з спектрами Au високої чистоти (99,999%) (рис. 7.5). У всіх випадках відбивна здатність різко падає на краях поглинання 2,4 еВ для LiCu_2Al , 2,6 еВ для Au та 2,8 еВ для LiCu_2Ga . Зсув краю поглинання до вищої енергії узгоджується з тенденцією зміни кольору, зміщуючись від червоного до жовтого в цьому ряді.

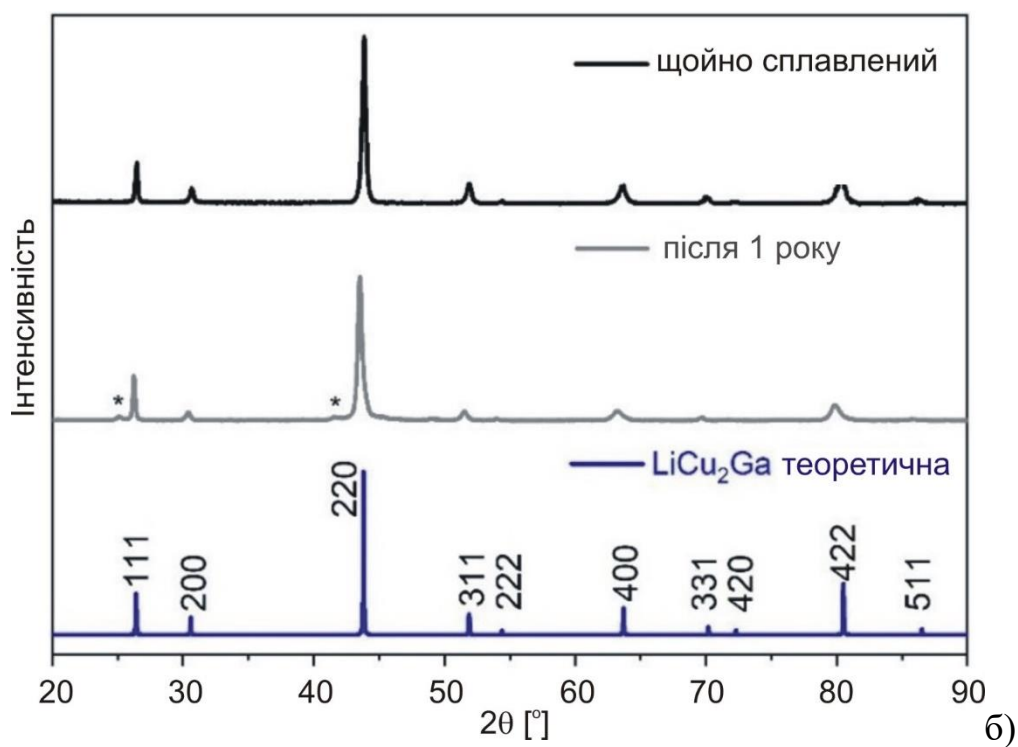
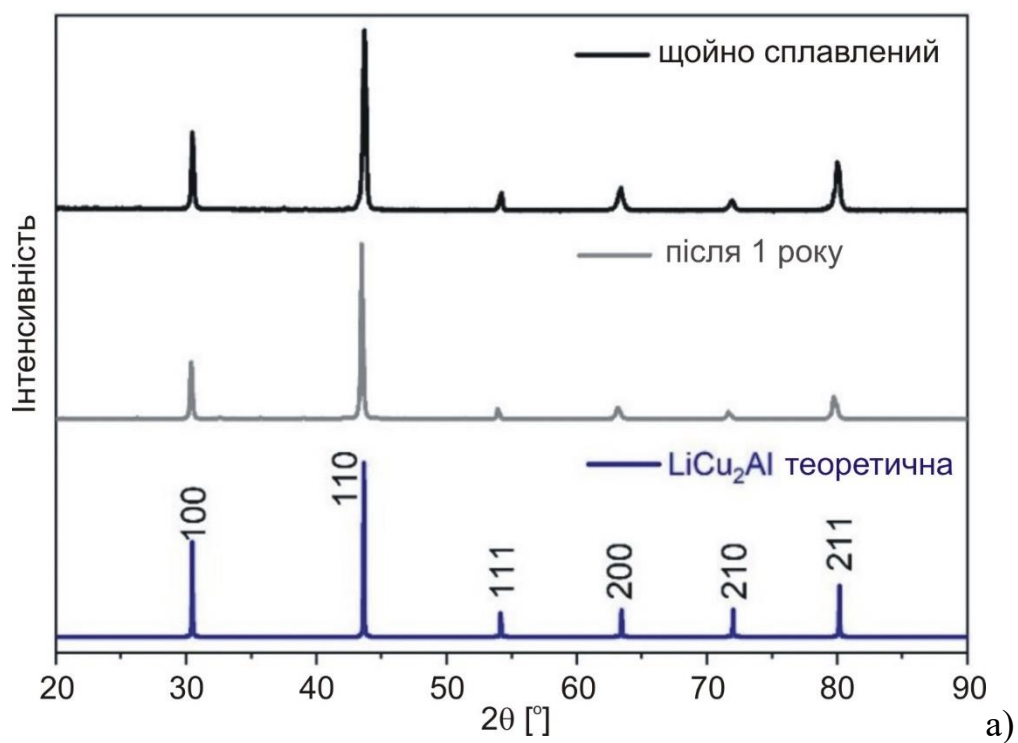


Рис. 7.3. Порошкові дифрактограми із свіжоприготованих сплавів (а) LiCu_2Al і (б) LiCu_2Ga і через рік. Зірочками позначені невеликі неідентифіковані відбиття в зразку LiCu_2Ga

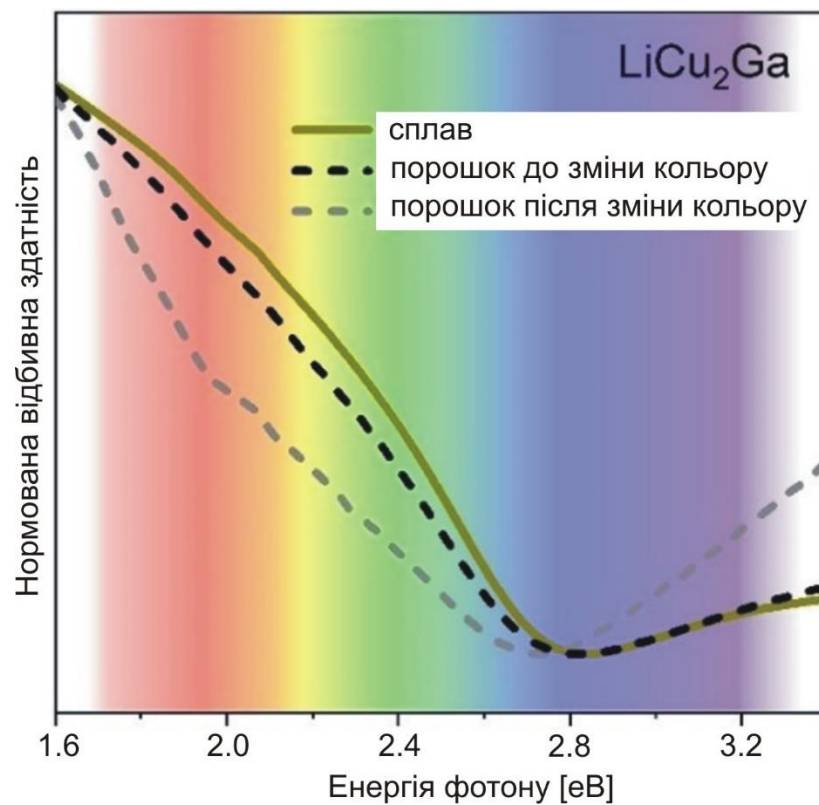
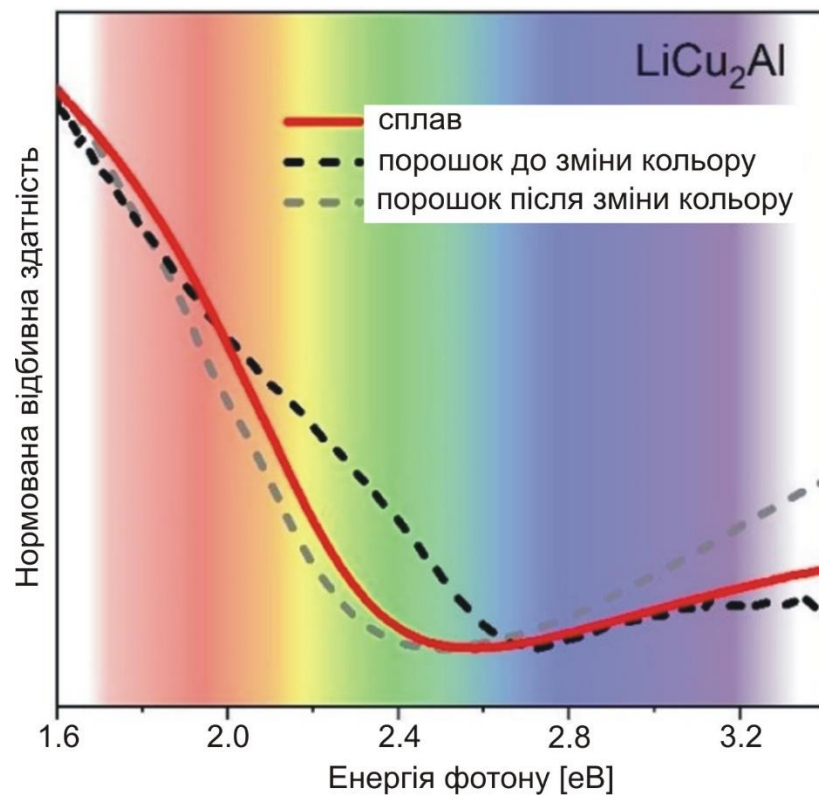


Рис. 7.4. Спектри оптичного відбиття для литих зразків та порошку (а) LiCu_2Al , (б) LiCu_2Ga

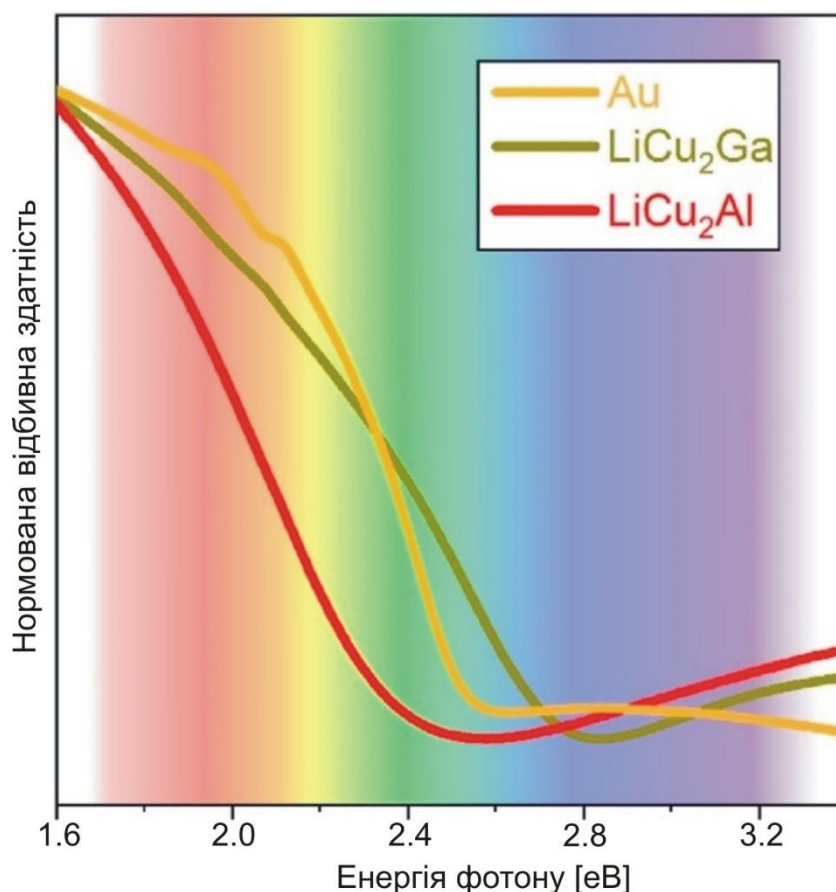


Рис. 7.5. Спектри оптичного відбиття для литих сплавів LiCu₂Al, LiCu₂Ga та Au високої чистоти (99,999%)

Щоб оцінити кольори на більш кількісному рівні, оптичне відображення було перетворено в координати в колірному просторі CIE 1931 (зі стандартним джерелом освітлення E) і нанесено на діаграму кольоровості (рис. 7.6). На графіку показано литі сплави і порошків LiCu₂Al і LiCu₂Ga в порівнянні з чистим золотом, а також різноманітними промисловими кольоровими сплавами золота. Незважаючи на суб'єктивну термінологію, яка використовується для опису кольорів золотих сплавів (наприклад, зелений, жовтий, рожевий, червоний), їхні координати CIE x і y лежать більш-менш в одній області діаграми. Альтернативна інтерпретація полягає в тому, що людське сприйняття кольорів надзвичайно чутливе до невеликих відмінностей. На цій діаграмі LiCu₂Al знаходиться поблизу «рожевого», а LiCu₂Ga – поблизу «помаранчевого» та «жовтого». Зокрема, колірні координати для LiCu₂Ga лежать досить близько до координат чистого Au, що узгоджується з їхнім аналогічним профілем оптичної відбивної здатності.

Однак середній коефіцієнт відбиття у видимій області нижчий у LiCu_2Ga (~22%), ніж у Au (~50%).

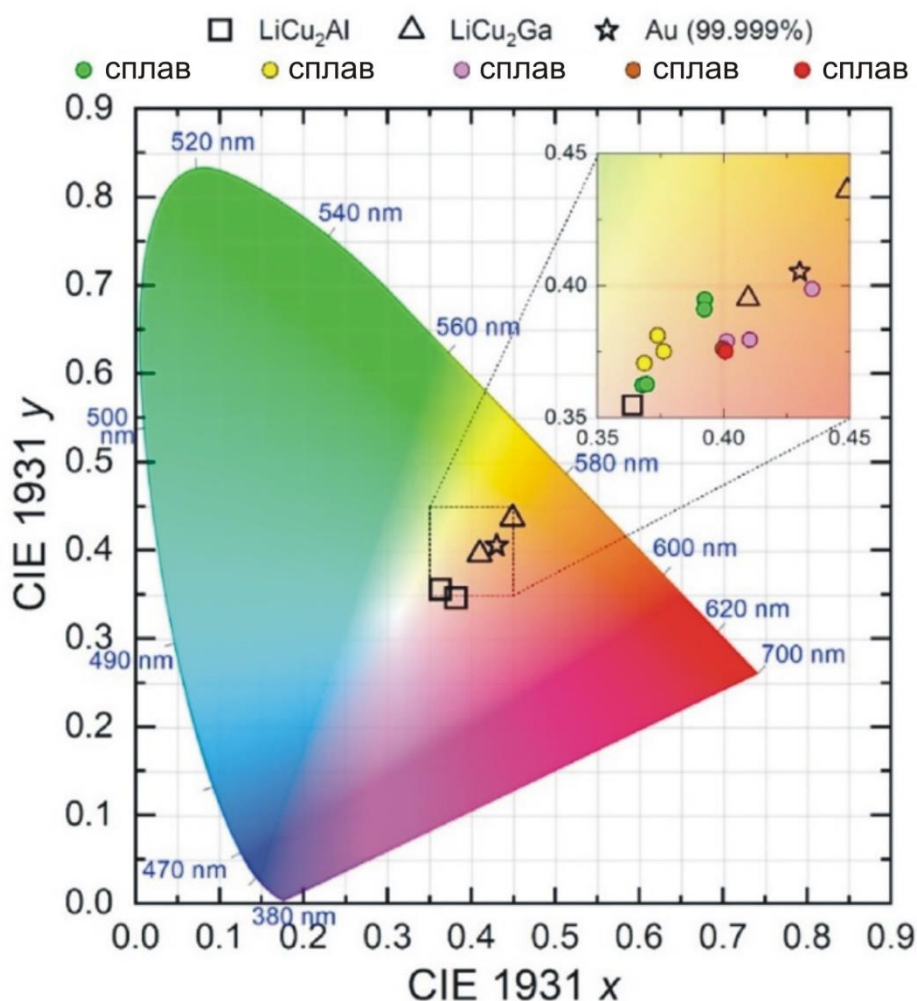


Рис. 7.6. Координати CIE 1931 для LiCu_2Al , LiCu_2Ga , Au та різних комерційно відомих кольорових золотовмісних сплавів

Появу кольору можна пояснити виходячи з електронної структури LiCu_2Al і LiCu_2Ga . Оскільки LiCu_2Al і LiCu_2Ga пов'язані з сполуками Гейслера та напів-Гейслера, які мають гібридизаційні прогалини в результаті чіткого поділу зв'язувальних і антизв'язувальних станів, хочеться запропонувати формули із збалансованим зарядом $(\text{Li}^+)(\text{Cu}^+)_2(\text{Al}^{3-})$ і $(\text{Li}^+)(\text{Cu}^+)_2(\text{Ga}^{3-})$, що дозволило б класифікувати їх як фази Цинтля. Однак це припущення було б проблематичним, оскільки електронегативність Cu є більшою або подібною до електронегативності Ga (за Полінгом, $\chi_{\text{Cu}} = 1,90$, $\chi_{\text{Ga}} = 1,81$; за Олредом-Роховим, $\chi_{\text{Cu}} = 1,75$, $\chi_{\text{Ga}} = 1,82$) серед елементарних компонентів [471], тому не

зовсім коректно застосовувати такі правила валентності в цих сполуках. Тим не менш, ці сполуки нагадують більшість інших відомих кольорових ІМС, як правило, тернарних фаз $(Li \text{ або } Mg)TM$ ($T = d$ -метал кінця ряду; $M =$ метал або металоїд III-V груп) [468,469], для яких було запропоновано емпіричне правило, згідно якого має бути 7 або трохи менше валентних електронів для прояву кольору [460,461]. Для $LiCu_2Al$ і $LiCu_2Ga$ кількість валентних електронів дорівнює 6 (на формульну одиницю), що відповідає цьому правилу.

З розрахунків електронної структури, діаграми дисперсії зон для $LiCu_2Al$ і $LiCu_2Ga$ показують щільну різноманітність смуг у вузькому діапазоні енергії між 2,5 і 4,5 еВ, які походять від повністю заповнених 3d-станів атомів Cu, накладених на дисперсні смуги, що є результатом змішування станів Li 2s, Cu 4s/4p та Al 3s/3p (або Ga 4s/4p) (рис. 7.7). Електронна структура не має ознаки псевдощільності поблизу E_F , характерної для типових фаз Цинтля, а натомість нагадує елементарні Cu або Au [472,473]. Таким чином, походження кольору в $LiCu_2Al$ і $LiCu_2Ga$ подібне до походження кольору міді або золота [474], а саме міжзонні переходи від заповнених 3d-станів Cu до континууму порожніх станів над E_F . Вершина 3d-смуги Cu лежить приблизно на 2,5 еВ нижче E_F , що досить добре узгоджується з краями поглинання 2,4 еВ для $LiCu_2Al$ і 2,8 еВ для $LiCu_2Ga$, які спостерігаються в спектрах оптичного відбиття.

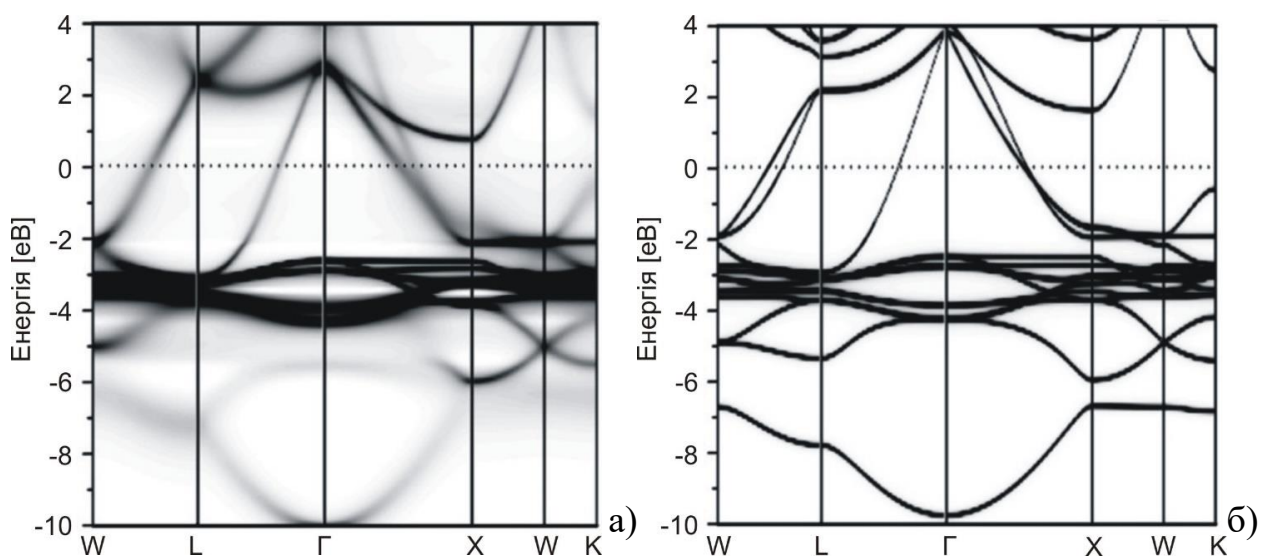


Рис. 7.7. Дисперсія зон для (а) $LiCu_2Al$ та (б) $LiCu_2Ga$. У (а) ступінь розмиття вказує на стани, на які найбільше впливає розпорядкування атомів Li та Al у кристалічній структурі

7.3. Кольорові сплави Li_2ZnGa та Li_2ZnIn

Забарвлені сплави Li_2ZnGa (фіолетовий) та Li_2ZnIn (світло-блакитний) для дослідження оптичних властивостей були отримані методом індукційної плавки [476]. Коли сплави витримували на повітрі, кольори погіршувалися через один-два дні, а порошкові дифрактограми показували невеликі додаткові піки, які з'являлися через один тиждень, що ймовірно, вказувало на продукти окиснення, що є логічним, оскільки на відміну від сплавів LiCu_2Al і LiCu_2Ga сплави Li_2ZnGa та Li_2ZnIn містять вдвічі більше Li (50 ат. % проти 25 ат. %).

Порошкові дифрактограми показали, що зразки є майже фазово чистими (рис. 7.8).

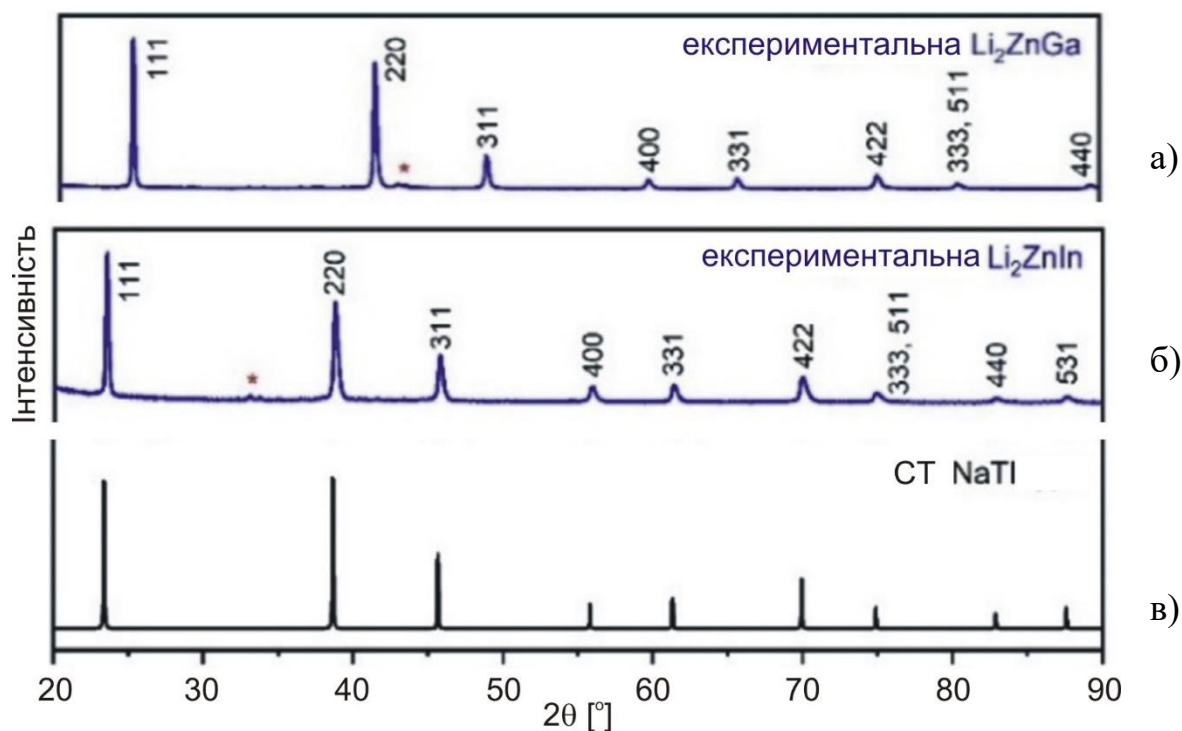


Рис. 7.8. Експериментальні порошкові дифрактограми для Li_2ZnGa (а) та Li_2ZnIn (б) у порівнянні з теоретичною моделлю, СТ NaTI (в). Зірочками позначені додаткові піки, що виникають через невелику кількість домішок (Li_2O у випадку зразка Li_2ZnIn)

Щоб більш кількісно охарактеризувати кольори Li_2ZnGa та Li_2ZnIn були виміряні спектри оптичного відбиття отриманих литих сплавів і порівняно їх із золотом високої чистоти як еталоном (рис. 7.9).

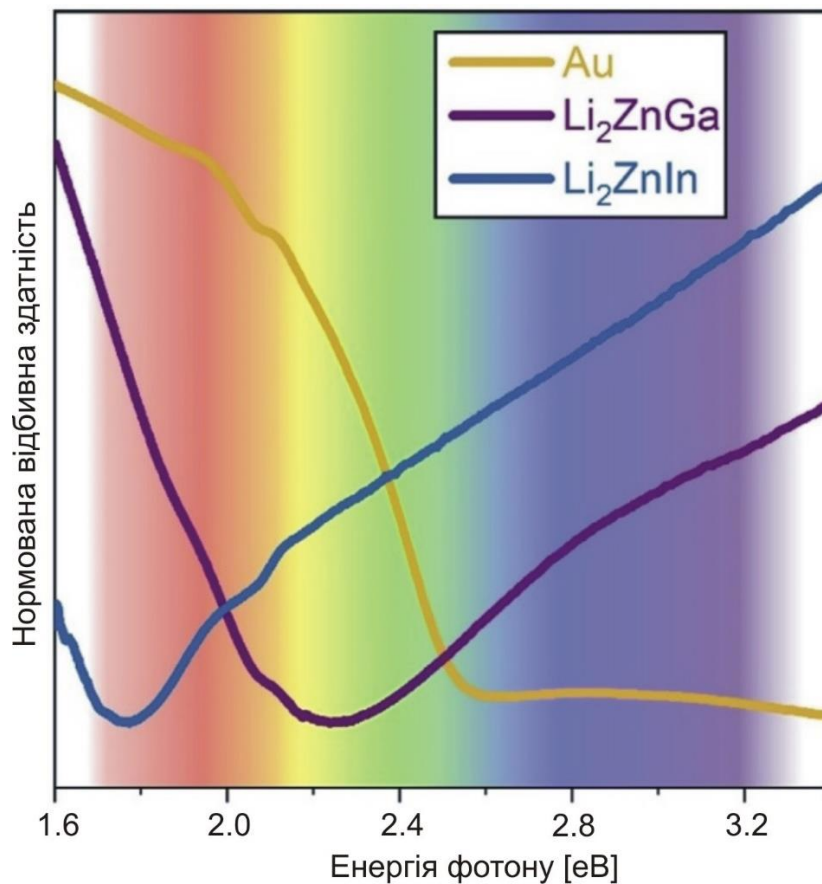


Рис. 7.9. Спектри оптичного відбивання для Li_2ZnGa , Li_2ZnIn та високочистого Au (99,999%)

Для Li_2ZnGa коефіцієнт відбиття є найсильнішим у червоній області та помірним у синій, що пояснює його вигляд фіолетового (або, можливо, пурпурового) неспектрального кольору. Для Li_2ZnIn коефіцієнт відбиття є високим у синій області, а потім поступово зменшується при переході до більшої довжини хвилі (з меншою енергією), що відповідає появі світло-блакитного кольору. Координати кольоровості x і y були взяті зі спектрів для відображення на колірному просторі CIE 1931 (зі стандартним джерелом освітлення E), з кольорами Li_2ZnGa та Li_2ZnIn у порівнянні з кольорами золота та різних золотовмісних сплавів (рис. 7.10). Виходячи з цих координат, кольори Li_2ZnGa ($x = 0,329$, $y = 0,309$) і Li_2ZnIn ($x = 0,309$, $y = 0,315$) лежать у подібній області на діаграмі, останній зміщений у бік блакитного відтінку та значно відрізняються від Au ($x = 0,430$, $y = 0,405$) і кольорових золотих сплавів.

Слід мати на увазі, що невеликі зміщення в координатах CIE можуть призвести до різючих відмінностей у візуальному сприйнятті кольорів.

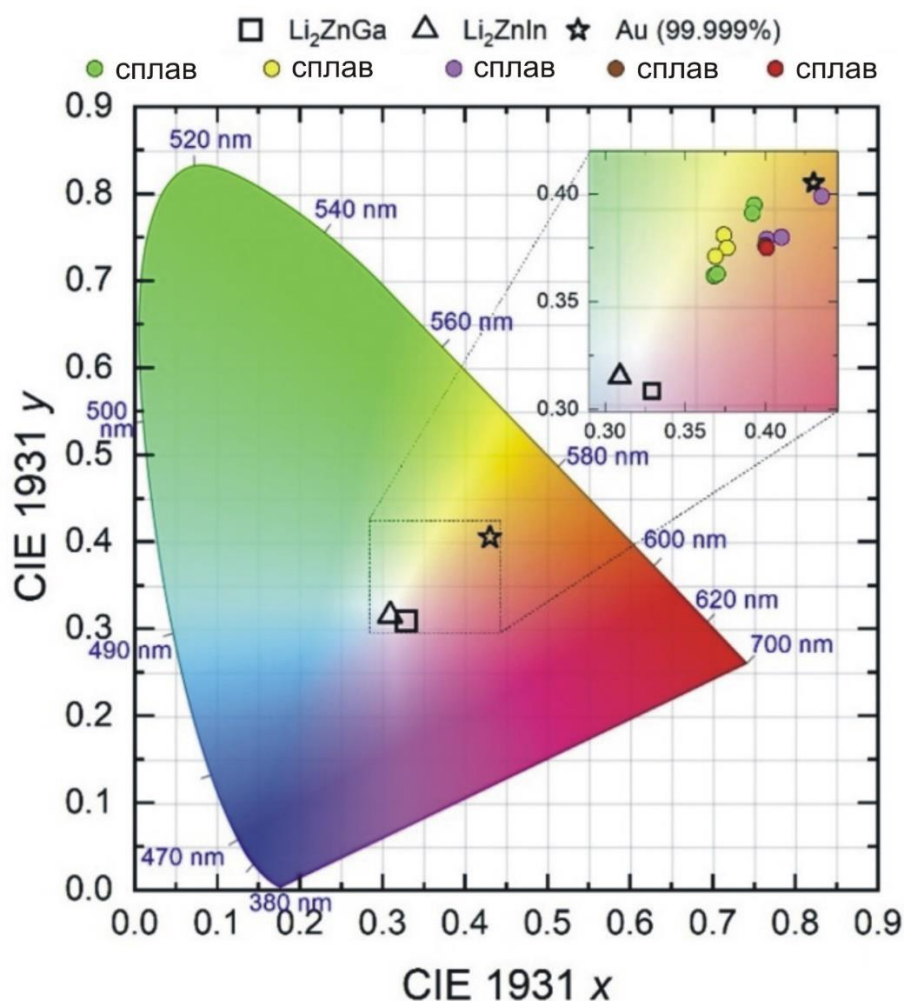


Рис. 7.10. Координати CIE 1931 для Li_2ZnGa , Li_2ZnIn , Au та його сплавів

Розрахунки електронної структури проводились для Li_2ZnGa та Li_2ZnIn , припускаючи наявність статистичних сумішей атомів Zn та Ga або In. Криві DOS є подібними для обох сполук, без енергетичної щілини в області E_F , що узгоджується з їхньою металевою поведінкою (рис. 7.11). Великий вузький пік нижче -7 eV, отриманий із заповнених 3d-станів атомів Zn, накладається на набагато дисперсніші смуги, що простягаються значно вище E_F , що є результатом змішування станів Li 2s, Zn 4s/4p і Ga 4s/4p (або In 5s/5p). У DOS є мінімум трохи вище 1 eV, і можна припустити, що електронні переходи, відповідальні за колір, відбуваються між локальними максимумами трохи

нижче (-2 eV) і трохи вище E_F (2 eV). Кількість електронів для Li_2ZnGa та Li_2ZnIn [$2(1) + 2 + 3 = 7$ на формульну одиницю] є типовою для інших тернарних кольорових інтерметалічних сполук LiTM (T – d -метал кінця ряду; M – елемент III-V групи). Для твердих розчинів $\text{Li}(\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x)$ і $\text{Li}(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)$, збільшення вмісту Ga або In збільшить кількість електронів, підвищуючи рівень Фермі так, щоб він лежав ближче до мінімуму DOS. Оскільки локальні максимуми складаються з вкладів усіх трьох елементів, важко передбачити вплив на кінцевий колір. Однак експерименти показують, що більша кількість Ga в $\text{Li}(\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x)$ або In в $\text{Li}(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)$ зміщує колір до синього або світліших відтінків синього і до сірого, рис. 7.2

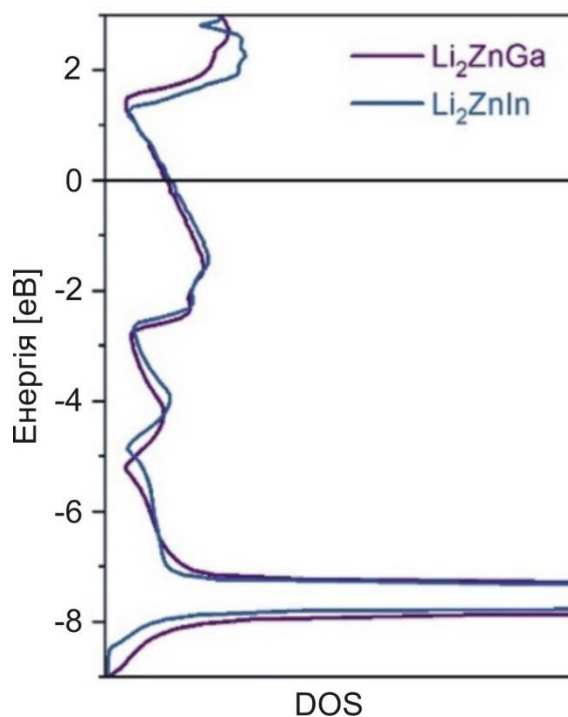


Рис. 7.11. Криві DOS для Li_2ZnGa та Li_2ZnIn

РОЗДІЛ 8. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТА БУДОВИ СПОЛУК

8.1. Взаємодія компонентів у подвійних, потрійних та почетвірній системах

Незважаючи на те, що діаграми стану подвійних систем досліджуються з початку минулого століття, вдалось виявити нові особливості взаємодії компонентів у подвійних системах Li-Ag, Li-Sb та Li-Bi. Для діаграми стану системи Li-Ag запропоновано суттєві зміни, а діаграма стану системи Li-Bi побудована практично повністю наново, завдяки комбінації таких методів дослідження, як диференціальна скануюча калориметрія та *in situ* високотемпературна порошкова дифракція.

Щодо взаємодії компонентів у потрійних системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп можна зробити певні узагальнення [477,478].

Рівень дослідженості систем літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп дуже неоднаковий. Побудовано ізотермічні перетини діаграм стану для 31 системи у повному концентраційному інтервалі та для 7 систем частково.

Всього в цих системах утворюється 282 тернарних сполуки. Є деякі *d*-метали, для яких немає даних про взаємодію компонентів у потрійних системах: Cr, Mo, Ta, W, Re, Os, або лише відомості про існуючі сполуки: Nb, Ru, Rh, Pd, Hf, Ir, Pt, Hg. Щодо *p*-елементів ситуація набагато краща: лише для Tl немає інформації про дослідження ізотермічних перетинів діаграм стану потрійних систем, але відомо про сполуки в Tl-вмісних системах з Pd, Ag, Cd, Au, Hg. Найбільш ретельно вивчені системи з Ag: для цього *d*-металу побудовано ізотермічні перетини діаграм стану шести систем та інформацію про сполуки в чотирьох додаткових системах Li-T-M. Найбільш багатою сполуками є система Li-Cu-Al: у цій системі відомо 9 тернарних сполук. Cu є *d*-металом, для якого опубліковано найбільшу кількість тернарних сполук: 38 сполук у 8 системах.

Загальною закономірністю взаємодії компонентів в системах Li-T-M є зменшення області утворення тернарних сполук із зростанням металічності *p*-елемента, що добре спостерігається як для *p*-елементів IIIa групи (рис. 8.1), так і елементів *p*-елементів IVa групи (рис. 8.2). Для Sb та Bi ця закономірність

проявляється дещо слабше, через недостатню кількість виявлених тернарних сполук (рис. 8.3). На усіх рисунках нумерація сполук відповідає зменшенню кількості представників *d*-металів для відповідного стехіометричного складу.

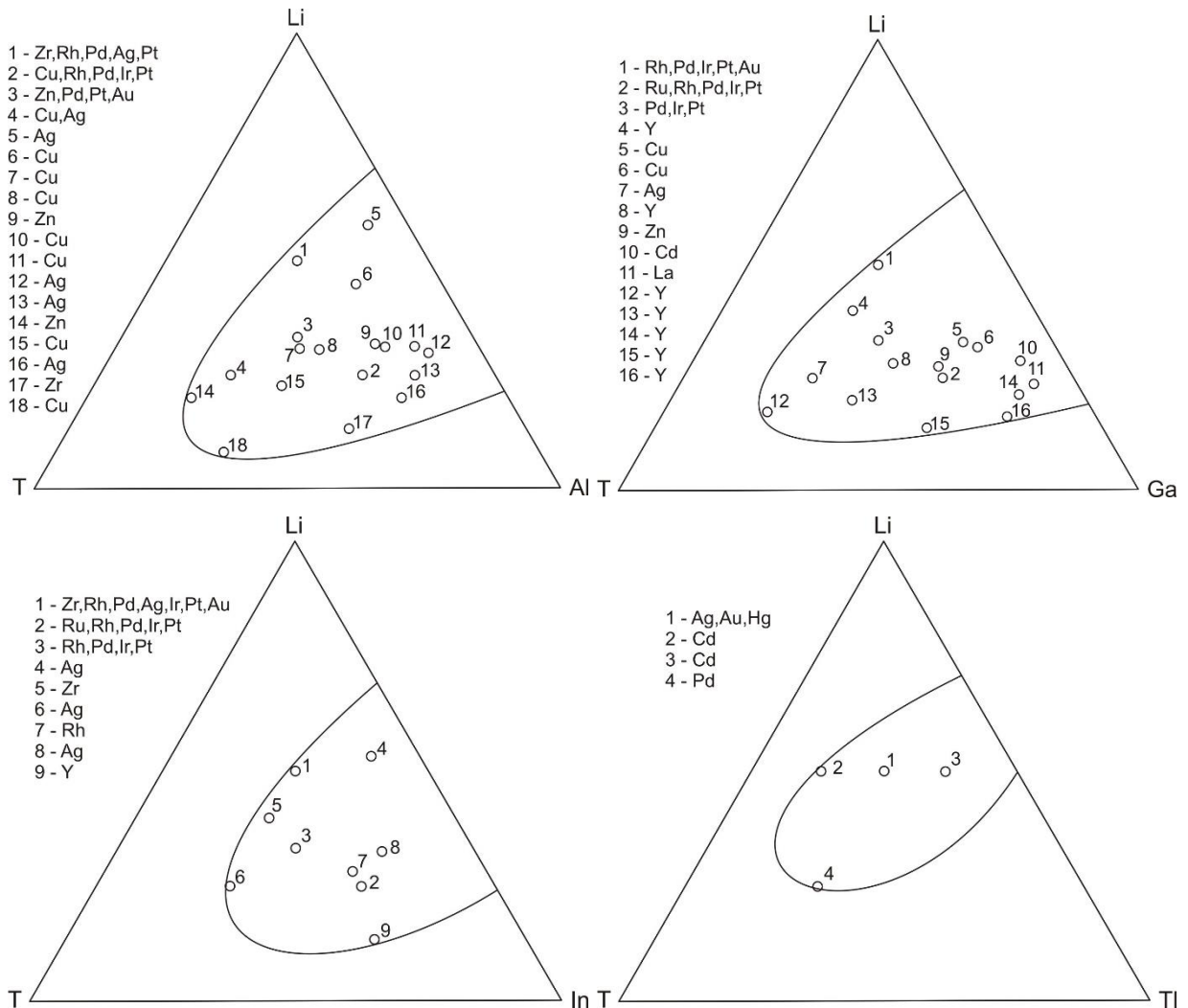


Рис. 8.1. Области утворення тернарних сполук в системах Li-T-M для *p*-елементів IIIa групи

Потрійні системи також дуже різні щодо утворення твердих розчинів, адже є системи де взагалі не спостерігається розчинності третього компонента в подвійних системах, є системи з утворенням обмежених розчинів, а є й системи де утворюються неперервні ряди твердих розчинів, зокрема потрійні системи Li-Zn-Al та Li-Zn-Ga, а також почотвірна система Li-Cu-Ag-Sn.

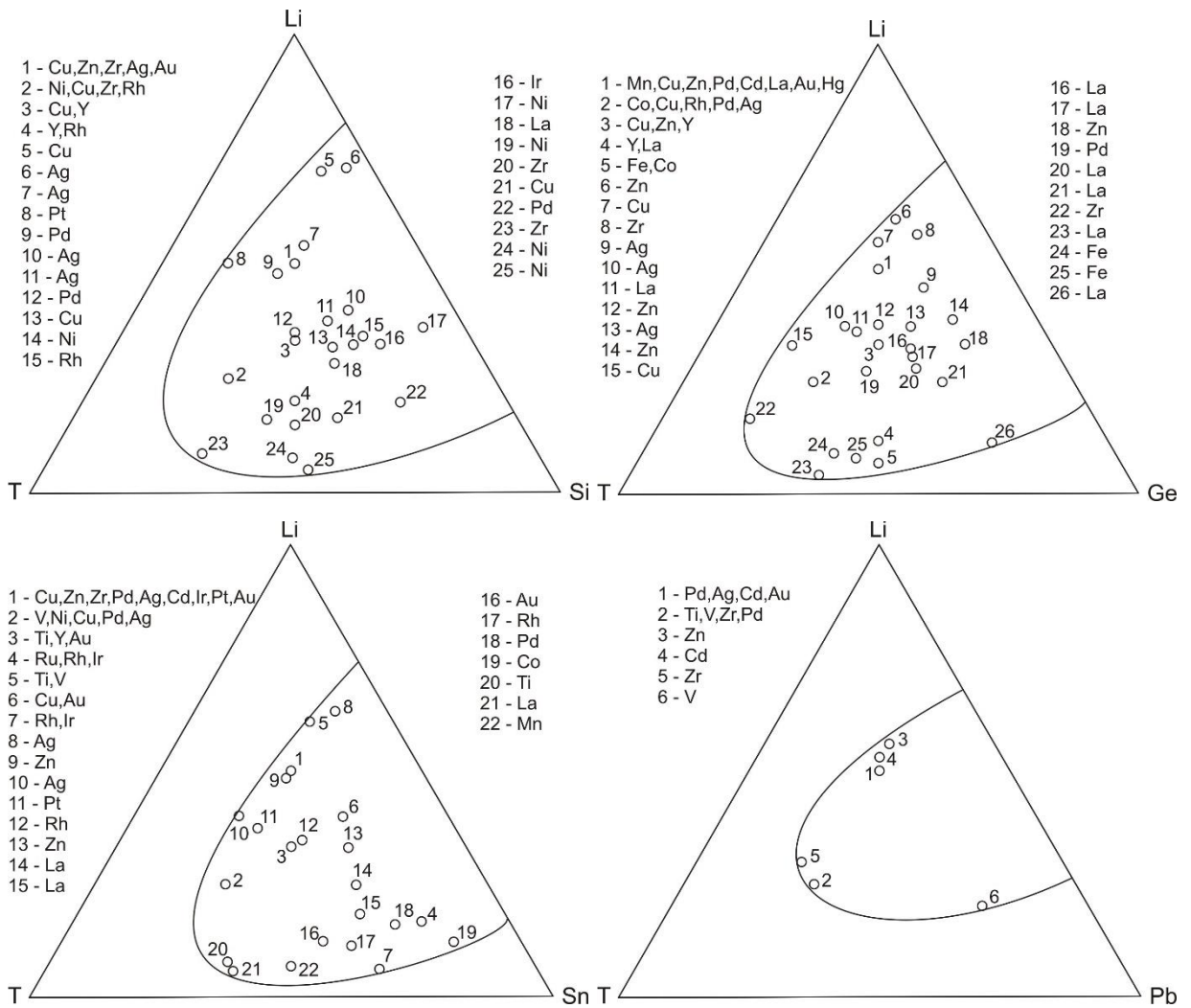


Рис. 8.2. Области утворення тернарних сполук в системах Li-T-M для р-елементів IVа групи

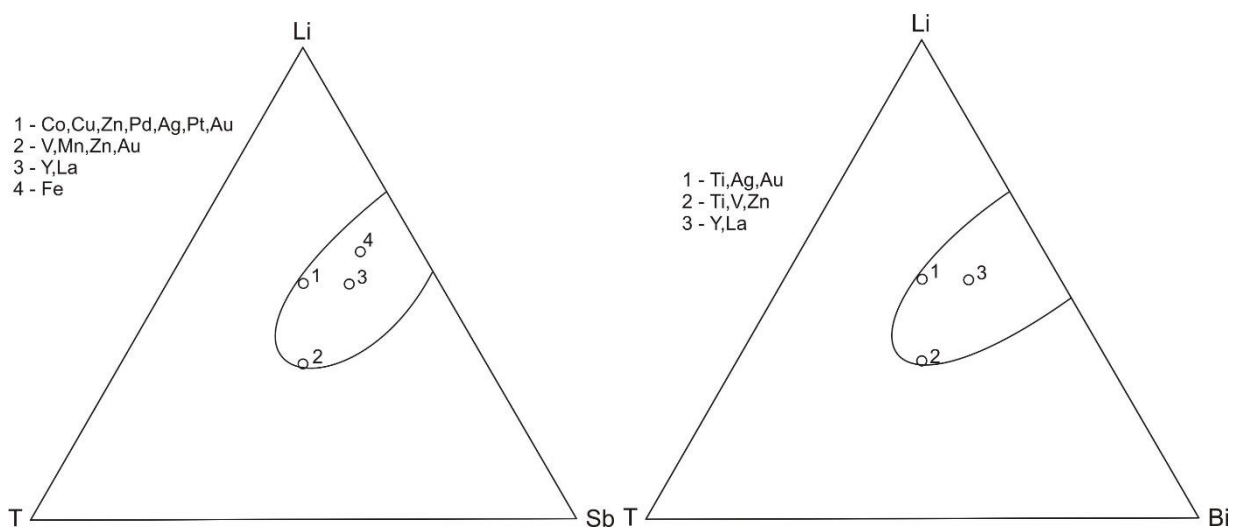


Рис. 8.3. Области утворення тернарних сполук в системах Li-T-M для Sb та Bi

Визначальним чинником для утворення неперервних рядів твердих розчинів є структурний тип бінарних сполук, між якими ці розчини утворюються. Наступним за суттєвістю впливу на протяжність твердих розчинів є розмірний чинник. Якщо співвідношення атомних радіусів металів, які заміщують один одного близьке до 1, то утворюються неперервні тверді розчини, а у випадку зростання відмінностей у величинах атомних радіусів, утворюються обмеженні тверді розчини.

Якщо розглянути системи Li-Zn-Al, Li-Zn-Ga та Li-Zn-In, то в них утворюються бінарні фази Цинтля СТ NaCl: LiZn, LiAl, LiGa та LiIn, для яких спостерігається таке співвідношення атомних радіусів: $r_{Al}/r_{Zn} = 1,067$, $r_{Ga}/r_{Zn} = 1,007$, $r_{In}/r_{Zn} = 1,246$. Саме тому у випадку системи Li-Zn-In не спостерігається утворення неперервних рядів твердих розчинів. Для ілюстрації на рис. 8. 4. приведено зміну положення брегівського відбиття [1 1 1] в області квазібінарних перетинів LiZn-LiM в залежності від вмісту цинку.

У випадку квазібінарного перетину LiZn-LiIn чітко видно що між сплавами складу $Li_{50}Zn_{35}In_{15}$ та $Li_{50}Zn_{40}In_{10}$ спостерігається двохфазна область. Результати уточнення дифрактограми двохфазного сплаву $Li_{50}Zn_{37,5}In_{12,5}$ наведено в розділі 3.3.5

Якщо замінити атом цинку на атом аргентуму, то співвідношення атомних радіусів зменшиться: $r_{In}/r_{Ag} = 1,159$, однак на квазібінарному перетині LiAg-LiIn не утворюватимуться неперервні ряди твердих розчинів, оскільки бінарна сполука LiAg не кристалізується в СТ NaCl, а в СТ CsCl. Однак, утворений твердий розчин аргентуму в бінарній фазі Цинтля СТ NaCl: LiIn характеризується широкою областю гомогенності, в межах якої реалізуються не лише заміщення атомів індію атомами аргентуму, але також атоми літію заміщають атоми цих двох металів, про що детальніше описано в розділі 3.3.5

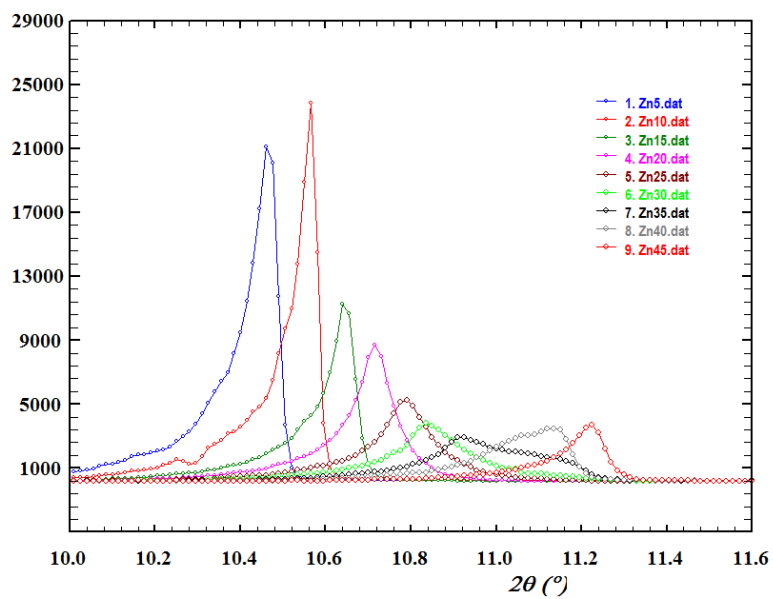
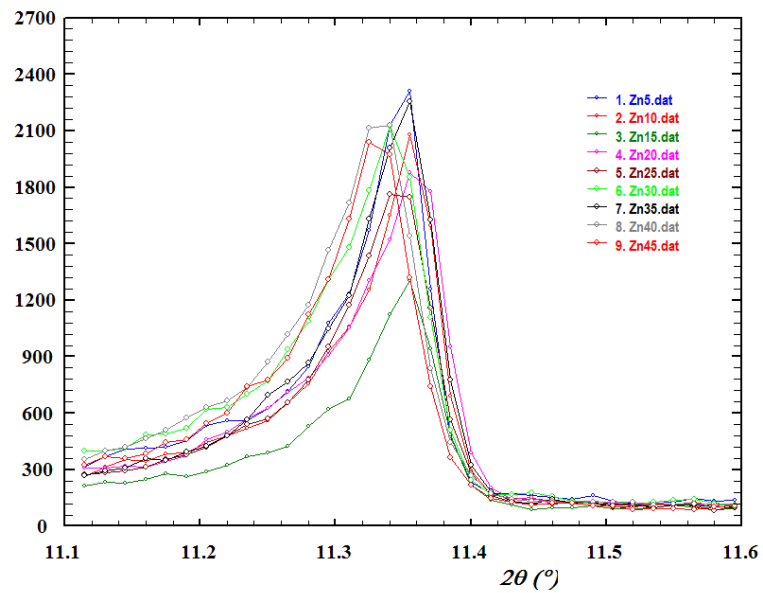
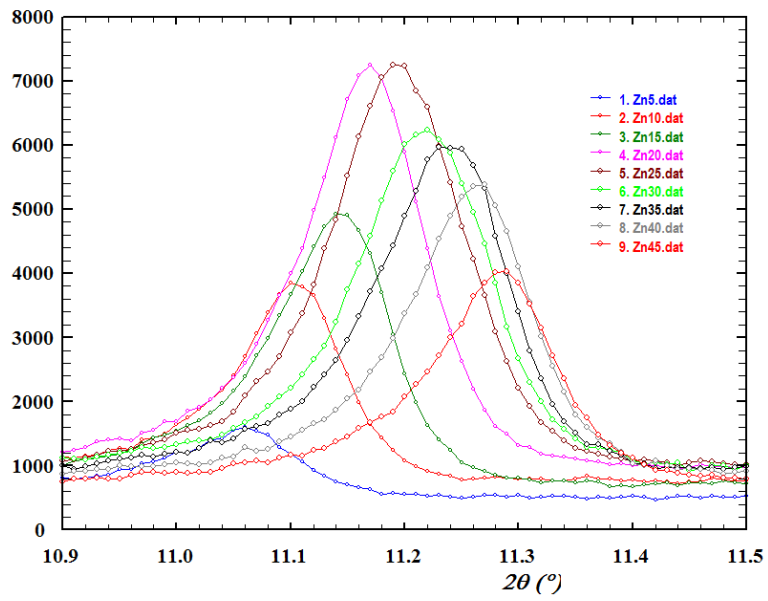


Рис. 8.4. Зміна положення брегівського відбиття [1 1 1] в області квазібінарних перетинів LiZn-LiM в залежності від вмісту цинку

На прикладі модельної системи Li-Ag-In запропоновано новий підхід до експресного визначення фаз в потрійних системах, які містять літій, а саме процес електрохімічного делітіювання багатолітійової фази (модельна фаза $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$) в режимі *in situ* з одночасним отриманням порошкових дифрактограм на синхротронному випромінюванні високої інтенсивності. В наведеній системі цей підхід дозволив простежити зміну фаз із зменшенням вмісту літію у зразку в системі у режимі реального часу. (рис. 8.5).

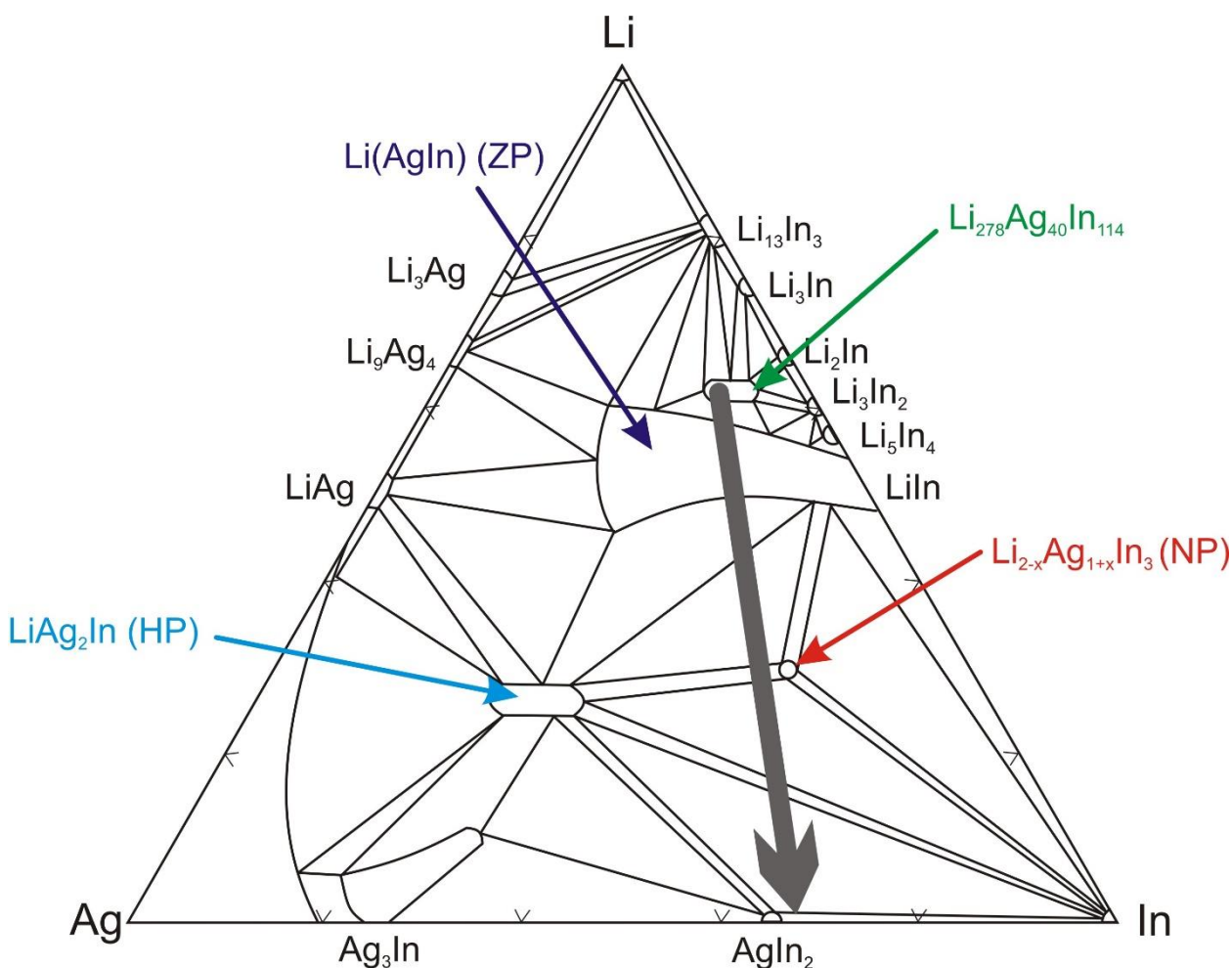
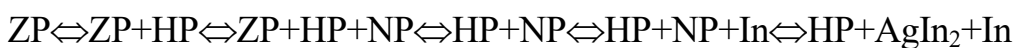


Рис. 8.5. Фазові рівноваги в напрямку електрохімічного делітіювання фази $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ в системі Li-Ag-In (стрілка узагальнює напрямок делітіювання)

Процес *in situ* дозволив зафіксувати на дифрактограмах, отриманих на синхротроні відбитки усіх фаз та підтвердити усі фазові рівноваги в зазначеній області:



На рис. 8.6 представлені дифрактограми, на яких можна відслідкувати зміну фаз в процесі електрохімічного делітіювання починаючи з однофазного твердого розчину із структурою фази Цинтля.

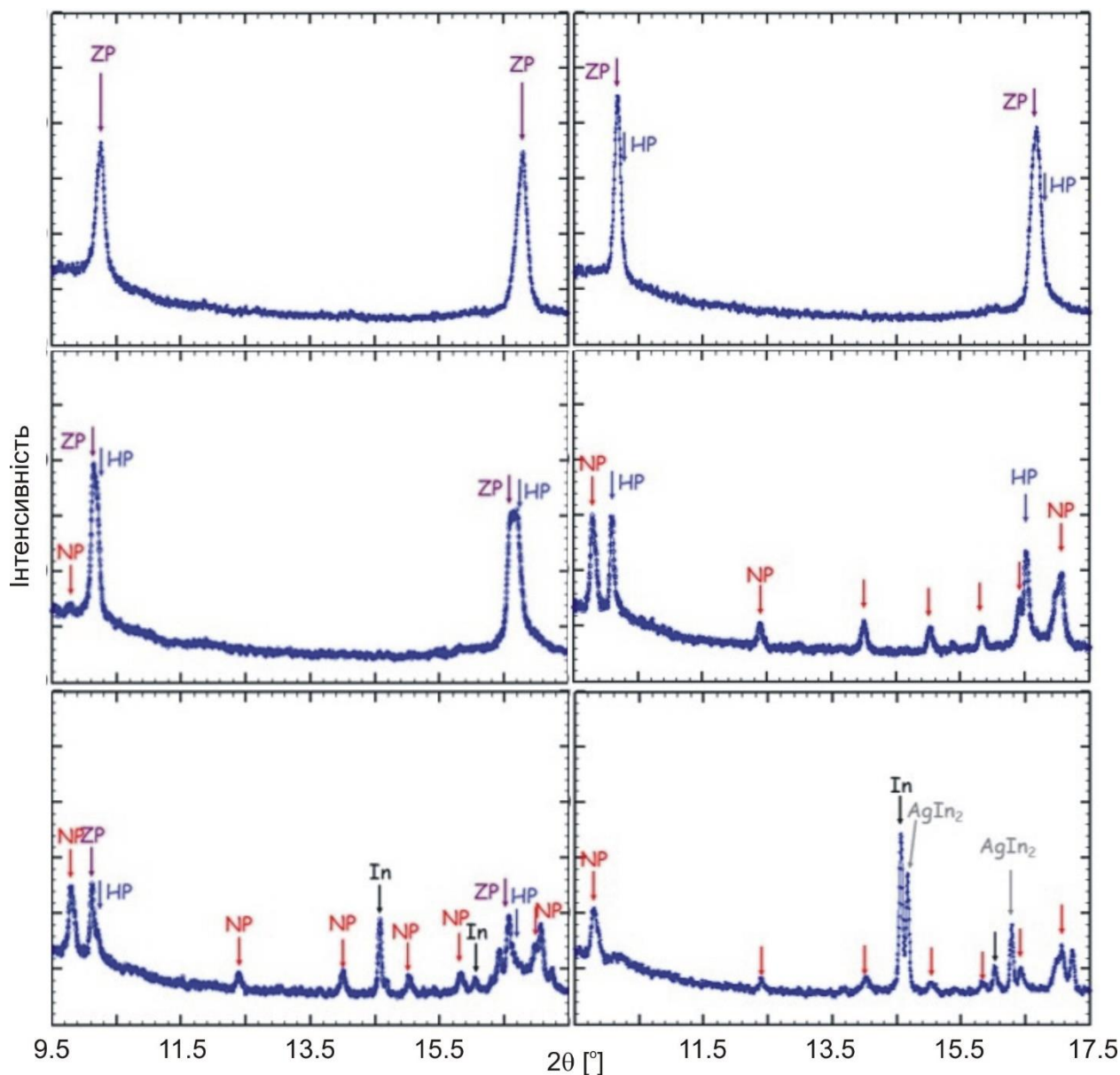


Рис. 8.6. Дифрактограми, отриманих на синхротроні, які показують динаміку зміни міжфазових рівноваг в системі Li-Ag-In під час електрохімічного делітіювання в режимі *in situ*

Як зазначалось в розділі 3.3.3 структуру фази Цинтля (СТ NaTi) має непервний ряд твердих розчинів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$, який досліджувався як анодний матеріал для літєвих ХДС. Однією з особливостей цього дослідження була

концепція отримання композитного матеріалу Al/Zn за рахунок електрохімічної екстракції Li з сплавів з області гомогенності твердого розчину. Як показано на рис. 8.7. Al і Zn не змішуються при кімнатній температурі, оскільки мають різні кристалічні ґратки: Al кубічну, СТ Cu, а Zn гексагональну СТ Mg. Втілення цієї концепції, а саме циклічне електрохімічне делітіювання/літіювання будь якого складу неперервного ряду твердих розчинів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ дозволило досягнути нанорозмірних середньозважених за об'ємом розмірів кристалітів в композиті, зокрема для складу $\text{Li}(\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_{0,6})$ досягнуто значення 15 нм для Zn і 25 нм для Al.

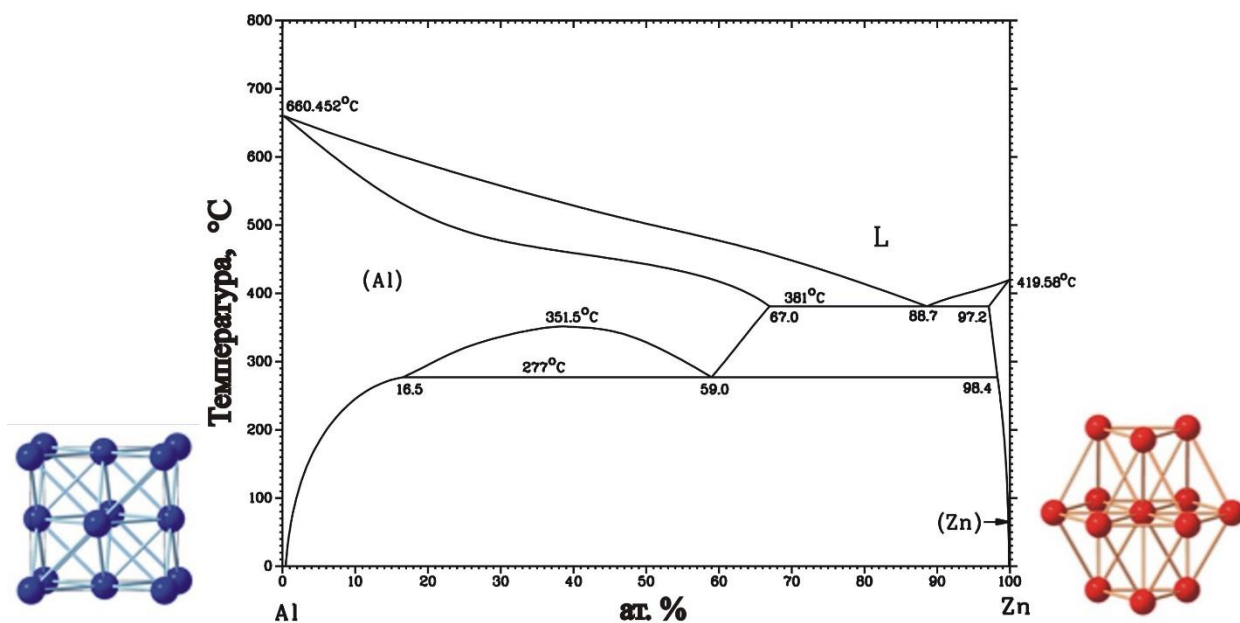


Рис. 8.7. Діаграма стану системи Al-Zn та кристалічна структура Al та Zn

8.2. Особливості кристалічної структури досліджених інтерметалідів

Відомі сполуки систем Li-T-M кристалізуються у 114 структурних типах, але кристалічні структури більшості інтерметалідів належать до кількох споріднених кубічних структурних типів, які є фазами Гейслера або Цинтля: Cu_2MnAl (ПГ $Fm-3m$, СП $cF16$) – 51 представник, Li_2AgSb ($Fm-3m$, $cF16$) – 48, BiF_3 ($F-43m$, $cF16$) – 18, NaTi ($Fd-3m$, $cF16$) – 9. З іншого боку значна кількість інтерметалідів систем Li-T-M кристалізуються у власних структурних типах (зокрема Li_2AgSb), які можна розподілити за Класами згідно класифікації П.І.

Крип'якевича, попередньо розбивши на групи систем за характеристиками елементів.

Основна кількість СТ, які утворюються в системах $Li-T-M$ належать до тих чотирьох класів, які були розглянуті в розділі 4: Класу 2 (КБ ромбододекаедр, $KЧ = 14$), Класу 5 (КБ ікосаедр, $KЧ = 12$), Класу 8 (КБ дефектний ромбододекаедр, $KЧ = 8+(6-m)$), та Класу 10 (КБ тригональна призма та її похідні з додатковими атомами, $KЧ = 6+11$). В залежності від періоду, до якого належить перехідний метал змінюється співвідношення між кількістю структурних типів, які належать до згаданих чотирьох Класів (таб. 8.1-8.3, жирним шрифтом виділені структурні типи, які були розглянуті в розділі 4).

Як видно з таблиць 8.1-8.3, для СТ систем $Li-T-M$ спостерігається тенденція щодо зменшення кількості кристалічних структур, які належать до Класу 2 та Класу 5, а натомість збільшення кількості структур, які належать до Класу 10 в із збільшенням номеру періоду, до якого належить d -метал. Чисельне співвідношення між кількостями СТ, які належать до цих класів при переході від d -металу 4-го періоду до 6-го періоду має такий вигляд $6:23:7 - 4:6:9 - 2:1:6$. Подібна тенденція, особливо стосовно кількості кристалічних структур, які належать до Класу 5 та Класу 10 спостерігається також і для збільшення номеру періоду, до якого належить p -метал. Чисельне співвідношення між кількостями СТ, які належать до Класу 2, Класу 5 та Класу 10 при переході від p -елементу 3-го періоду до 5-го періоду III та IV груп має такий вигляд $0:21:4 - 2:8:3 - 2:0:10$. Фактично спостерігається абсолютне домінування СТ Класу 5 для систем $Li-d$ -метал 4-го періоду- p -елемент 3-го періоду і СТ Класу 10 для систем $Li-d$ -метал 6-го періоду- p -елемент 5-го періоду.

Окрім того в системах $Li-T-M$ реалізується кілька СТ, що належать до інших СТ, які розглянуті нижче.

СТ $\text{Li}_{1,42}\text{Pd}_2\text{Sn}_{5,58}$ [283] належить до Класу 9 (КБ тетрагональна антипризма з двома додатковими атомами, КЧ = 10). На рис. 8.8. зображені елементарна комірка та КБ атомів в структурі цієї сполуки.

Табл. 8.1. Власні СТ, які утворюються в системах Li-T-M з d -металом четвертого періоду

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
$\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Ge}_2$	LiFe_6Ge_6	LiZnGe	$\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$
$\text{Li}_{4,15}\text{MnAs}_2$	LiFe_6Ge_5	LiCu_2Sn	$\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$
$\text{Li}_{3,22}\text{Mn}_{1,5}\text{As}_2$	$\text{Li}_{145}\text{Cu}_{119}\text{Si}_{177}$	$\text{Li}_8\text{Zn}_2\text{Ge}_3$	
$\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{0,75}\text{As}$	$\text{Li}_{38}\text{Zn}_{34}\text{Ga}_{67}$	$\text{Li}_{7,3}\text{CuSi}_3$	
$\text{Li}_{1,15}\text{MnAs}$	$\text{Li}_{34}\text{Zn}_8\text{Ga}_{66,5}$	$\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{Sn}_4$	
Li_2MnGe	LiCu_3Si_2	Li_2ZnSi	
	$\text{Li}_{18,8}\text{Ni}_{5,1}\text{Si}_{32,4}$	Li_2CuAs	
	$\text{Li}_{113}\text{Cu}_{54}\text{Si}_{57}$		
	$\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$		
	$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$		
	$\text{Li}_{13}\text{Cu}_{14,22}\text{Si}_{12,78}$		
	$\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$		
	Li_7CuSi_2		
	$\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Si}_5$		
	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$		
	$\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$		
	$\text{Li}_{2,75}\text{Ni}_{16}\text{B}_{7,75}$		
	LiCuAl_2		
	$\text{Li}_{0,6}\text{Ni}_{5,4}\text{Si}_6$		
	LiFe_6Ge_4		
	LiCuSi		
	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$		
	$\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$		

Табл. 8.2. Власні СТ, які утворюються в системах Li-*T-M* з *d*-металом п'ятого періоду

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
$\text{Li}_3\text{Ag}_2\text{Si}_3$	$\text{Li}_2\text{Pd}_{2,7}\text{Ge}_{2,3}$	$\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$	$\text{Li}_2\text{Y}_5\text{In}_9$
$\text{Li}_{12,65}\text{Ag}_5\text{Ge}_{10}$	$\text{Li}_{12}\text{Ag}_{1-x}\text{Si}_4$	$\text{Li}_{13}\text{Ag}_5\text{Si}_6$	Li_4ZrGe_2
$\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$	$\text{Li}_{4,82}\text{Pd}_{2,9}\text{Si}_{2,28}$	$\text{Li}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$	
Li_2AgSb	$\text{Li}_{13,7}\text{Rh}_8\text{Si}_{18,3}$	$\text{Li}_{16}\text{Rh}_{14}\text{Sn}_{16}$	
	$\text{Li}_{13}\text{Pd}_{12}\text{Si}_{12}$	$\text{Li}_{17}\text{Ag}_3\text{Sn}_6$	
	$\text{Li}_{29}\text{Cd}_8\text{Ga}_{64}$	LiRh_3Sn_5	
		LiRuSn_4	
		LiYSn	
		LiPdSi_3	

Табл. 8.3. Власні СТ, які утворюються в системах Li-*T-M* з *d*-металом шостого періоду

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
Li_2AuSn_2	Li_2IrSi_3	$\text{Li}_{0,69}\text{LaSn}_2$	—
$\text{Li}_3\text{Pt}_2\text{Sn}_3$		$\text{Li}_4\text{Pt}_3\text{Si}$	
		$\text{Li}_8\text{La}_7\text{Ge}_{10}$	
		LiAu_3Sn_4	
		LiPt_3B	
		Li_3LaSb_2	

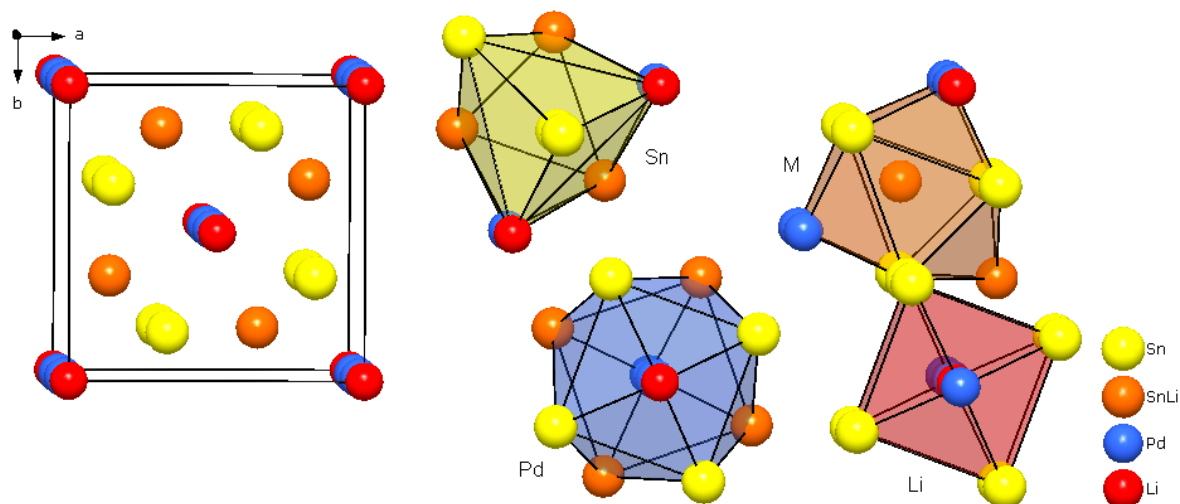


Рис. 8.8. Елементарна комірка та КБ атомів у структурі сполуки $\text{Li}_{1,42}\text{Pd}_2\text{Sn}_{5,58}$

СТ $\text{LiCu}_{0,93}\text{As}$ [238] належить до Класу 9'' (КБ гексагональна біпіраміда, КЧ = 8). На рис. 8.9. зображені елементарна комірка та КБ атомів в структурі цієї сполуки.

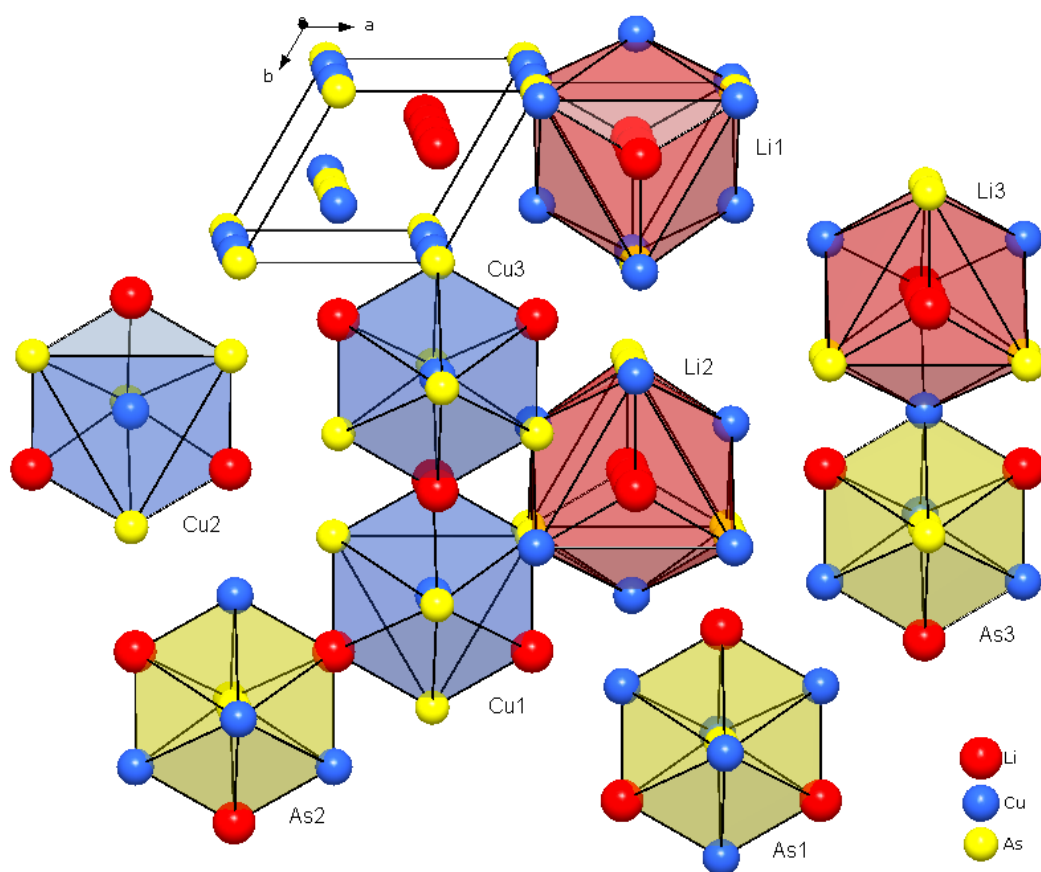


Рис. 8.9. Елементарна комірка та КБ атомів у структурі сполуки $\text{LiCu}_{0,93}\text{As}$

СТ LiIrV [138] належить до Класу 11 (КБ октаедр, КЧ = 6). На рис. 8.10. зображені елементарна комірка та КБ атомів в структурі цієї сполуки.

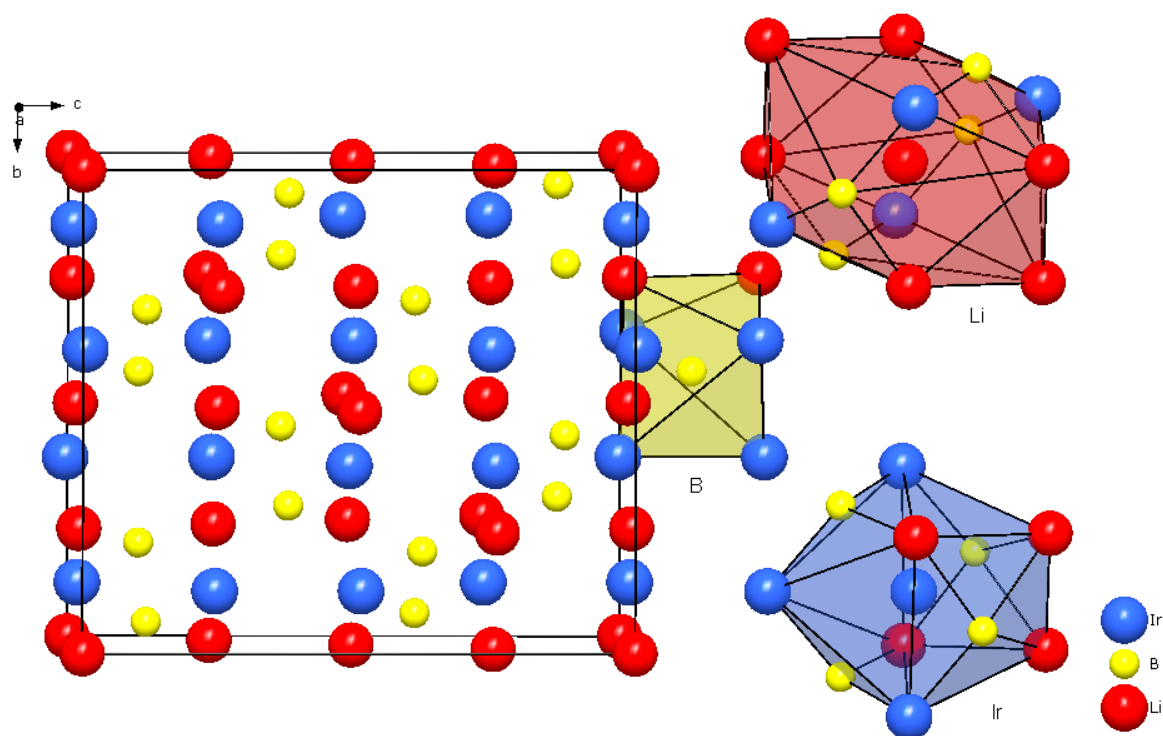


Рис. 8.10. Елементарна комірка та КБ атомів у структурі сполуки LiIrB

Для СТ, які належать до систем Li-M-M' характерним є належність до тих самих Класів, що й СТ в системах Li-T-M з домінування Класу 10 (табл. 8.4) винятком є СТ LiAlB₁₄ [315], який належить до Класу 11' (КБ пентагональна піраміда, КЧ = 6). На рис. 8.11. зображені елементарна комірка та КБ атомів в структурі цієї сполуки.

Табл. 8.4. Власні СТ, які утворюються в системах Li-M-M'

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
Li ₈ Al ₃ Si ₅	LiGaSn	Li ₂ Ga ₂ Sn	Li ₃ AlAs ₂
Li₉Al₄Sn₅		Li _{7,5} Al _{1,5} Si ₃	
		LiGaGe	
		LiBC₃	
		LiB₂C₂	
		Li₂B₂C	
		Li₄Ge₂B	

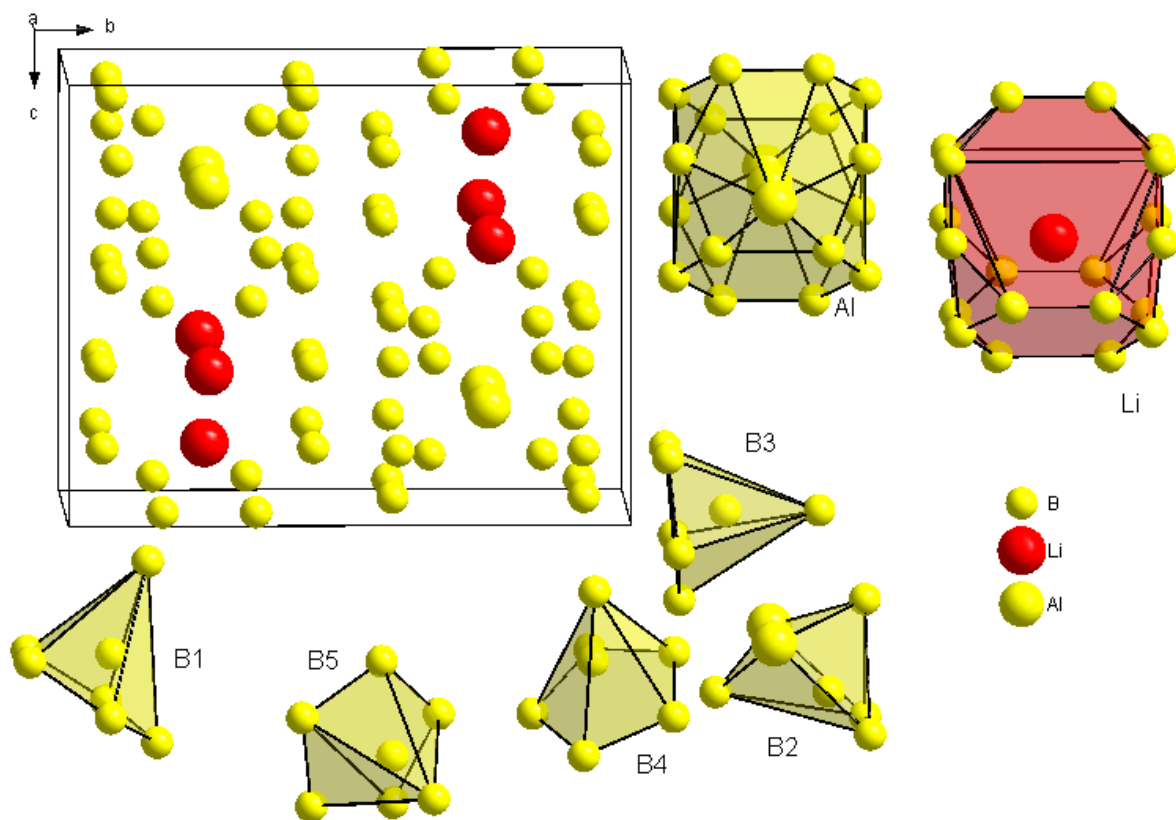


Рис. 8.11. Елементарна комірка та КБ атомів у структурі сполуки LiAlB_{14}

Переважає більшість сполук, які утворюються в досліджуваних системах, належить до двох типів фаз: фаз Гейслера [479] (СТ Cu_2MnAl та BiF_3) – 69 та фаз Цинтля [480] (СТ NaTl та його впорядкований тернарний варіант СТ Li_2AgSb) – 57. Особливістю концепції фаз Цинтля, є утворення підструктури з більшелектронегативних атомів, які створюють поліаніон, заряд якого компенсується атомами лужних чи лужноземельних металів. В наших системах ми маємо справу зі СТ NaTl та Li_2AgSb , в яких згадана підструктура формує підкомірку зі структурою алмазу (з атомів Tl , або атомів Ag і Sb). Фактично ж така структура призводить до утворення шарів, які чергуються (рис. 8.12), що дозволило застосовувати сплави з такою структурою як анодні матеріали в хімічних джерелах струму.

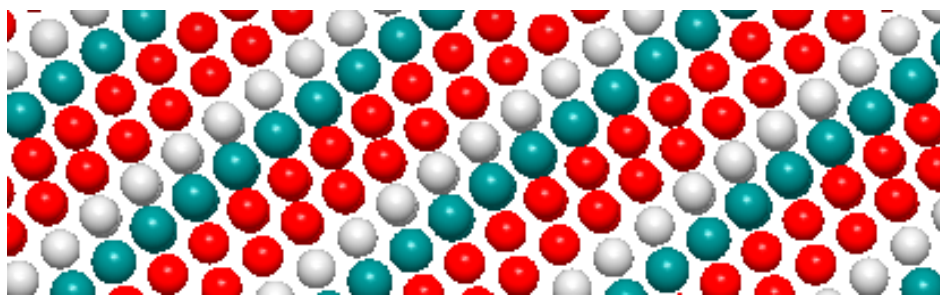


Рис. 8.12. Чергування шарів атомів в кристалічній структурі Li_2AgSb (атоми Li – червоного кольору)

В контексті потенційних нових анодних матеріалів варто обговорити структурні типи, які є похідними фаз Лавеса MgZn_2 і MgNi_2 [481]. В результаті деформації початкових фаз Лавеса MgZn_2 і MgNi_2 можуть бути отримані СТ W_6Fe_7 [482] і Cs_6K_7 [483] відповідно. Шляхом систематичної заміни частини атомів на атоми третього компонента в деформованих бінарних похідних отримують тернарні фази $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ та $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$. Основними ознаками обох цих сполук є канали гексагональних призм з атомами літію всередині. Подальше зміщення деяких атомів у результаті внутрішньої деформації призводить до структури, подібної до СТ $\text{K}_4\text{Au}_7\text{Ge}_2$ [484]. У результаті в цій структурі половина згаданих вище шестикутних призм перетворюється на восьмикутні призми (рис. 8.13). Власне, завдяки шестикутним та восьмикутним каналам з атомами літію всередині сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ та $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ можуть стати потенційними новими анодними матеріалами. Ще більші перспективи як анодний матеріал має сполука $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, яка є похідною від СТ CuAl_2 [485]. В її структурі наявні не лише аналогічні гексагональні канали, але й шари з атомів літію, які розташовуються перпендикулярно напрямку $[0\ 0\ 1]$ (рис. 8.14). На жаль, на сьогодні не вдалось отримати чистих однофазних зразків сполук $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ та $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ щоб розпочати електрохімічні дослідження.

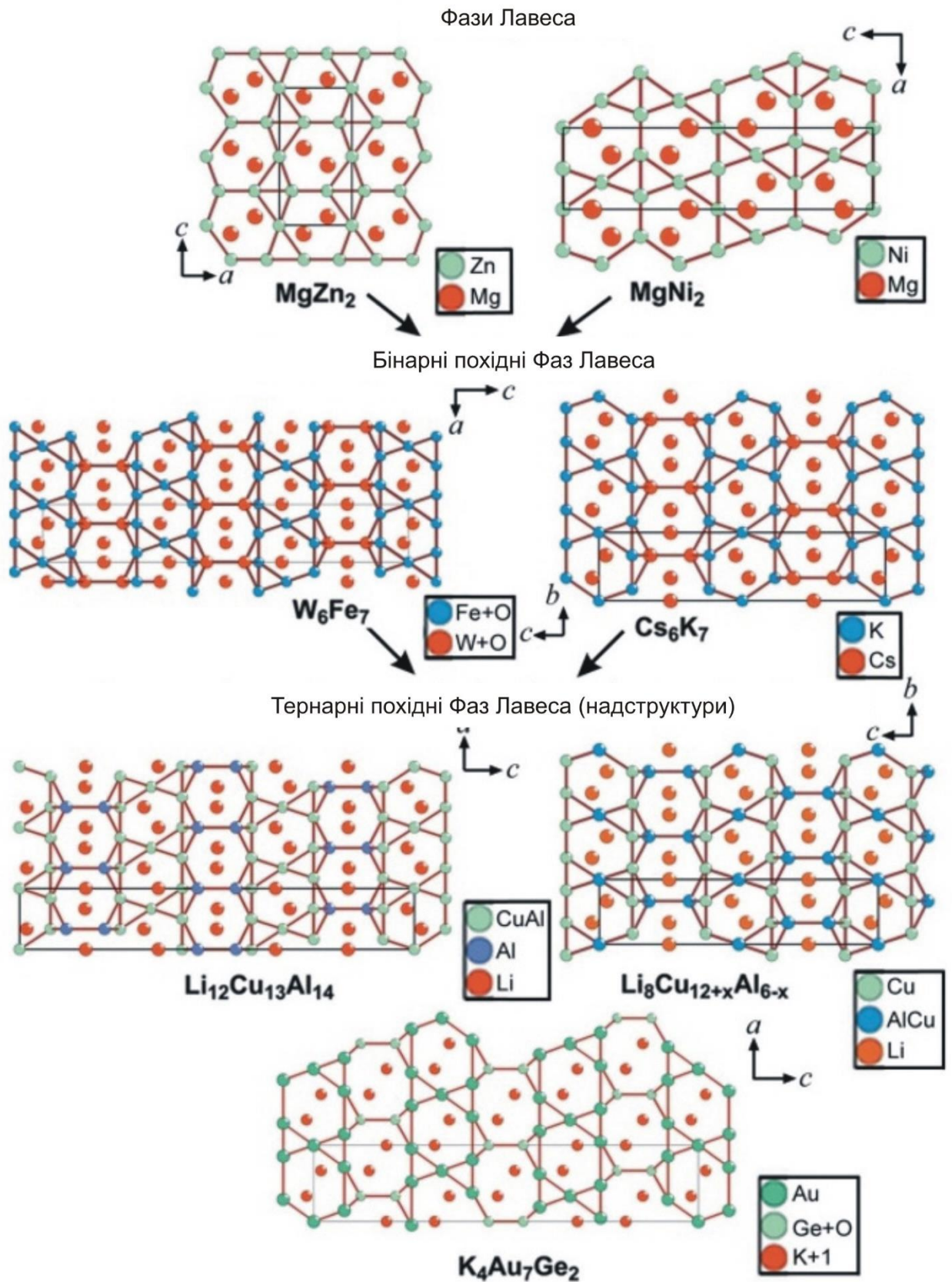


Рис. 8.13. Взаємозв'язок структур MgZn_2 , MgNi_2 , W_6Fe_7 , Cs_6K_7 , $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ ($\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.60}\text{Al}_{14.37}$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ та $\text{K}_4\text{Au}_7\text{Ge}_2$

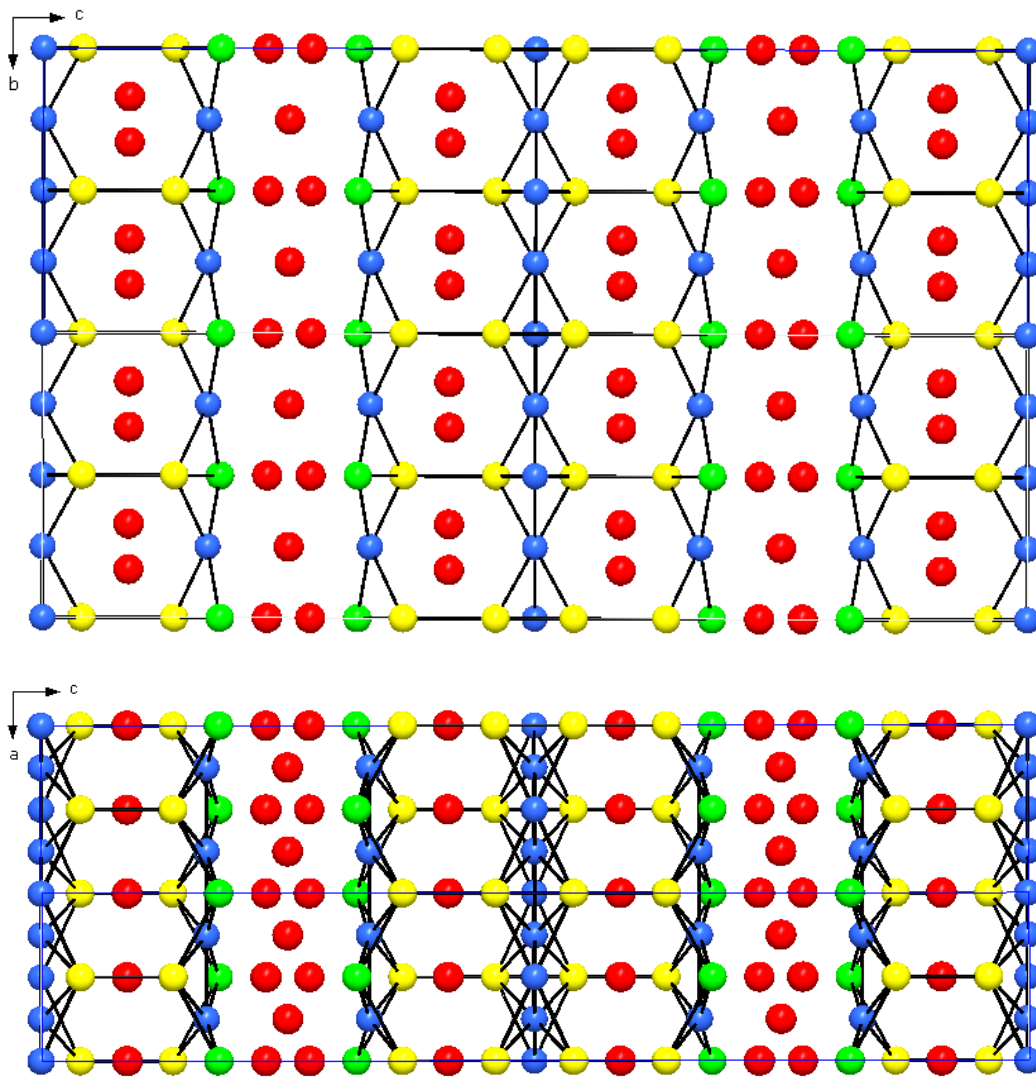


Рис. 8.14. Шари з атомів літію розташовані перпендикулярно напрямку $[0\ 0\ 1]$ в структурі сполуку $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$

Якщо розглядати кристалохімію сполук в системі Li-Ag-In, то в ній слід відзначити сполуку $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$, яка принципово відрізняється від інших фаз цієї системи: обширного твердого розчину Ag в бінарній сполуці LiIn із структурою фази Цинтля, фази Гейслера LiAg_2In та сполуки $\text{Li}_{278}(\text{In},\text{Ag})_{154}$, яка споріднена з обома згаданими фазами через потроєння параметру елементарної комірки і перерозподіл атомів в ПСТ. Структура $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ є ізоточною до структури LaCoAl_4 [486]. Детальний кристалохімічний аналіз показує, що обидві структури належать до структурної родини, репрезентативні члени якої можуть бути отримані від типу гексагональної структури AlB_2 комбінацією внутрішньої деформації та заміщення. У

базовому структурному типі AlB_2 найменші атоми (B) утворюють шари 6^3 , а найбільші атоми (Al) утворюють трикутні шари 3^6 , які є типовими для найщільнішої упаковки атомів. Подібні шари утворюють атоми в структурах Ce_2CoSi_3 [487], $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ та $LaCoAl_4$. Гофровані 6^3 шари утворюють атоми Si і Co в Ce_2CoSi_3 , атоми In і Ag в $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ або атоми Al і Co в $LaCoAl_4$. У $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ шари 3^6 утворені атомами Li, але в СТ $LaCoAl_4$ ці шари утворюють два різних сорти атомів – La та Al. Співвідношення між цими структурами представлено на рис. 8.15.

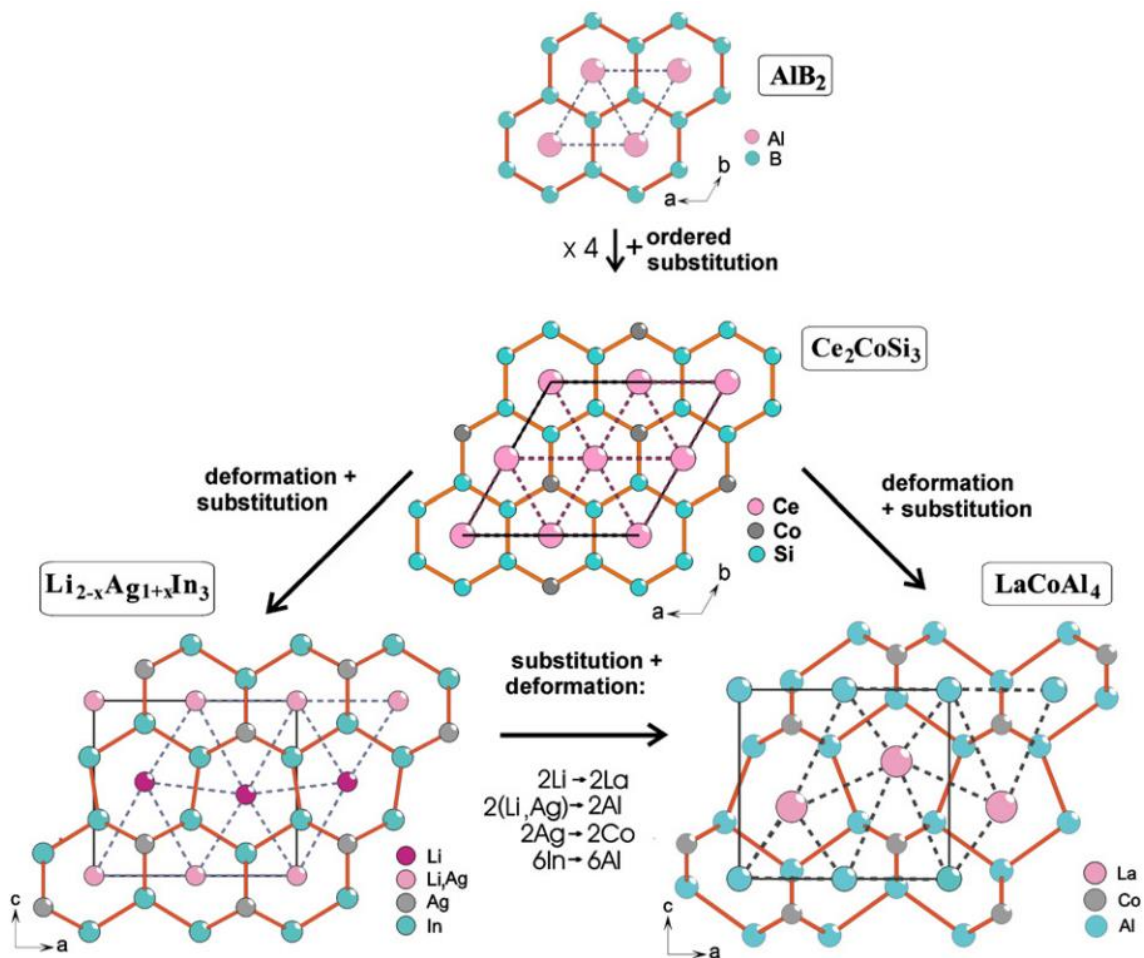


Рис. 8.15. 3^6 та 6^3 сітки в структурах AlB_2 , Ce_2CoSi_3 , $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ та $LaCoAl_4$

Відмінності між $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ та $LaCoAl_4$ також можна побачити на рис. 8.16. У структурі $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ атоми літію заповнюють пентагональні призми $[LiIn_{10}]$, а статистичні суміші (Li,Ag) заповнюють тетрагональні призми $[(Li,Ag)In_8]$. Атоми аргентуму займають тригональні призми $[AgIn_6]$ (рис. 8.16a). У структурі $LaCoAl_4$ порожні октаедри $[Al_6]$ розташовані між парами

п'ятикутних та тригональних призм (рис. 8.16б). Наявність цих призм також характерна для структур $Ti_3Co_5B_2$ [488], $LaCuMg_4$ [489] та $CeFe_2Al_8$ [490].

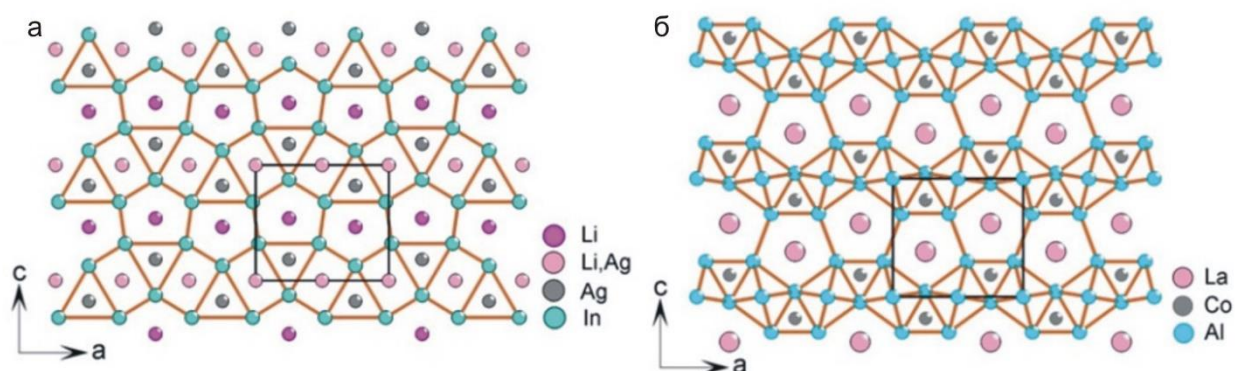


Рис. 8.16. Взаємозв'язок СТ $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ (а) та $LaCoAl_4$ (б)

Структура $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ також може бути отримана з аристотипу AlB_2 за допомогою співвідношення група–підгрупа на основі формалізму Берніггаузена) [491] з використанням двох гіпотетичних структур для проміжних кроків (рис. 8.17). Гіпотетична гексагональна структура “ A_2B_4 ” походить від AlB_2 через *klassengleiche* пониження симетрії індексу 2. Субкомірка в $2d$ розділяється на ПСТ $2d$ і $2c$ у надструктурі. Друга гіпотетична структура “ A_4B_8 ” походить від гексагональної “ A_2B_4 ” через сильну ромбічну деформацію та *translationengleiche* пониження симетрії індексу 3 від $P6/mmm$ до $Smnm$. На останньому кроці структура $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ виводиться від ромбічної “ A_4B_8 ” через *klassengleiche* пониження симетрії індексу 2 від $Smnm$ до $Pnma$. Субкомірка $4k$ роділяється на дві ПСТ $2e$, субкомірка $4i$ розділяється на ПСТ $2a$ і $2f$ у надструктурі.

Ще складніші структури утворюються в системі Li-B-C. Кристалохімічний аналіз сполуки Li_2B_2C показує, що структура сполуки складається зі зрощених структурних фрагментів $B_{13}C_2$ і Li, які чергуються вздовж осі c (рис. 8.18). Структурний фрагмент $[-B_4C_2-]$ борокарбиду $B_{13}C_2$ [492] подібний до структурного фрагмента елементарного бору $[-B_6-]$ і може бути утворений заміщенням атомів B атомами C.

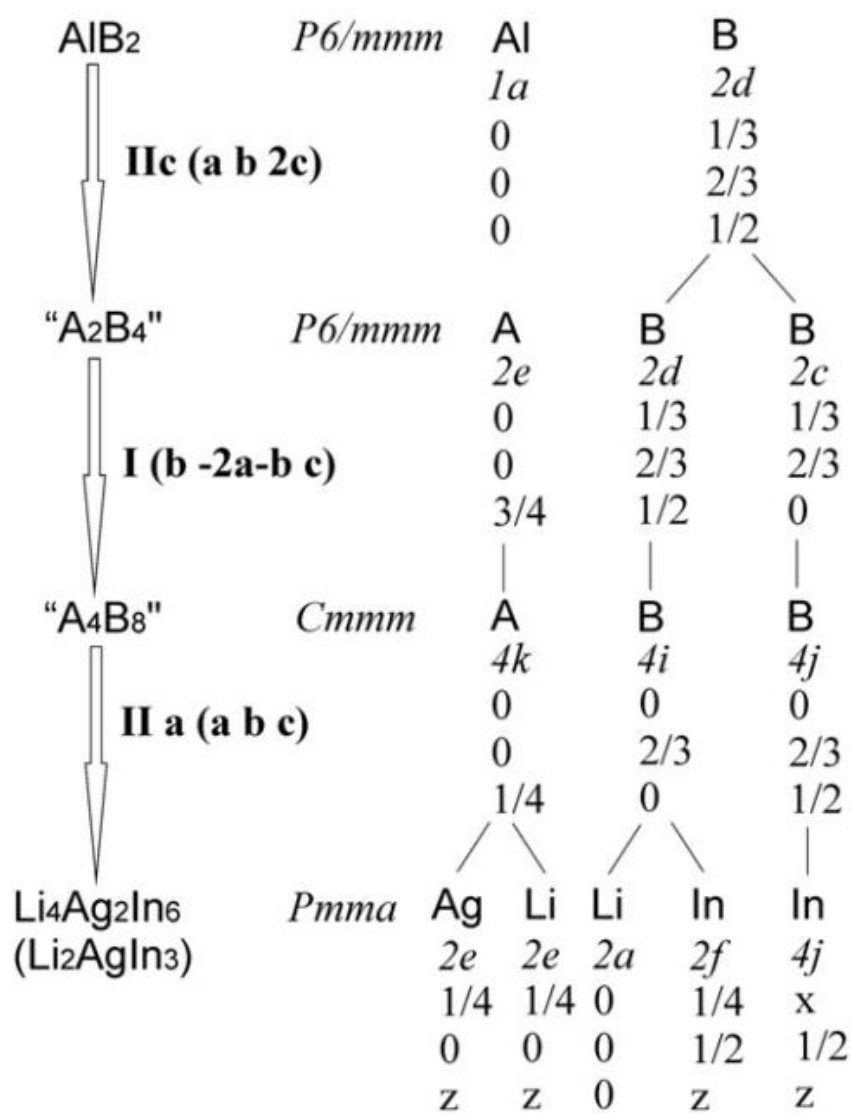


Рис. 8.17. Співвідношення група–підгрупа на основі формалізму Бернітгаузена між структурами AIB_2 та $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$. Гіпотетичні структури “ A_2B_4 ” і “ A_4B_8 ” використовуються як проміжні кроки

Іншим способом опису цього СТ є аналіз шарів, перпендикулярних до найдовшої осі елементарної комірки. Атоми В і С утворюють гофровані шари, які вміщують більшість ізольованих квадратних груп B_4 , кожна з яких з’єднана за допомогою атома С з такими ж чотирма групами атомів, утворюючи 12-членні кільця (рис. 8.19а). Ця гофрована сітка має символ $12^2_4^1$. Атоми Li також утворюють гофровану сітку, як показано на рис. 8.19б.

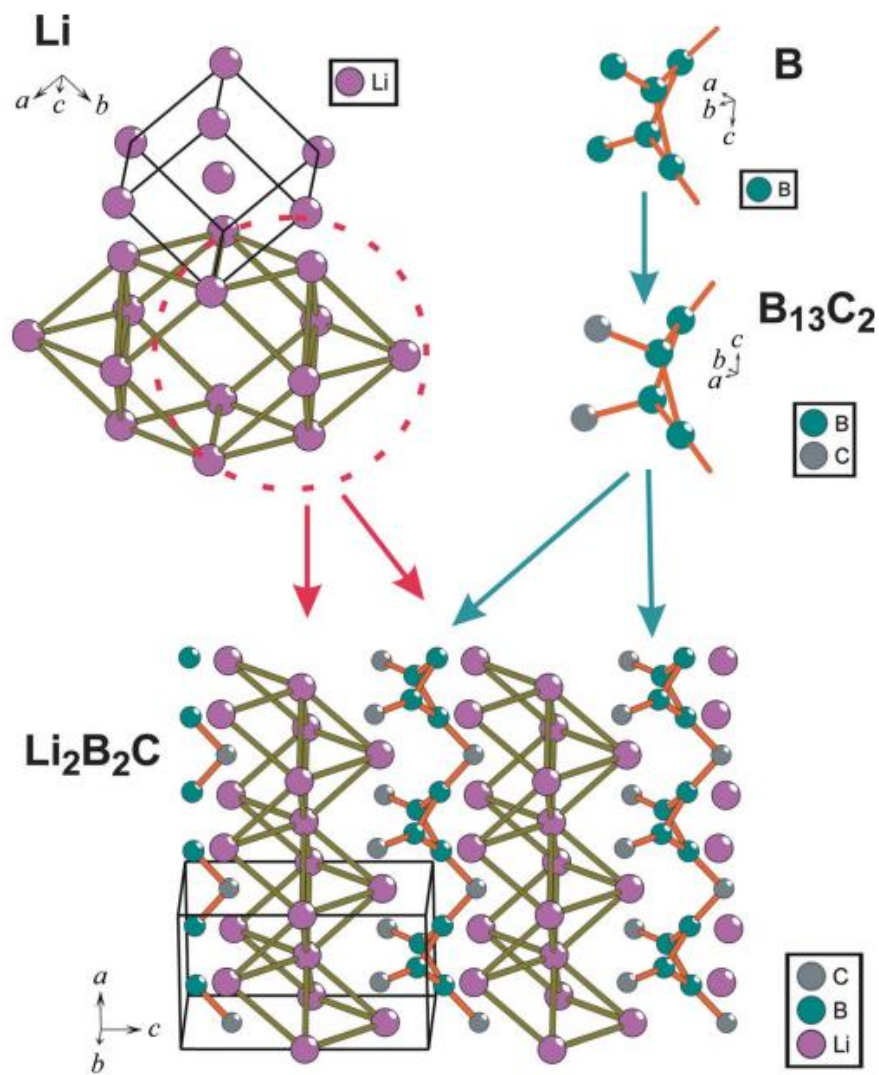


Рис. 8.18. Співвідношення між структурами Li, B, B_{13}C_2 і $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$

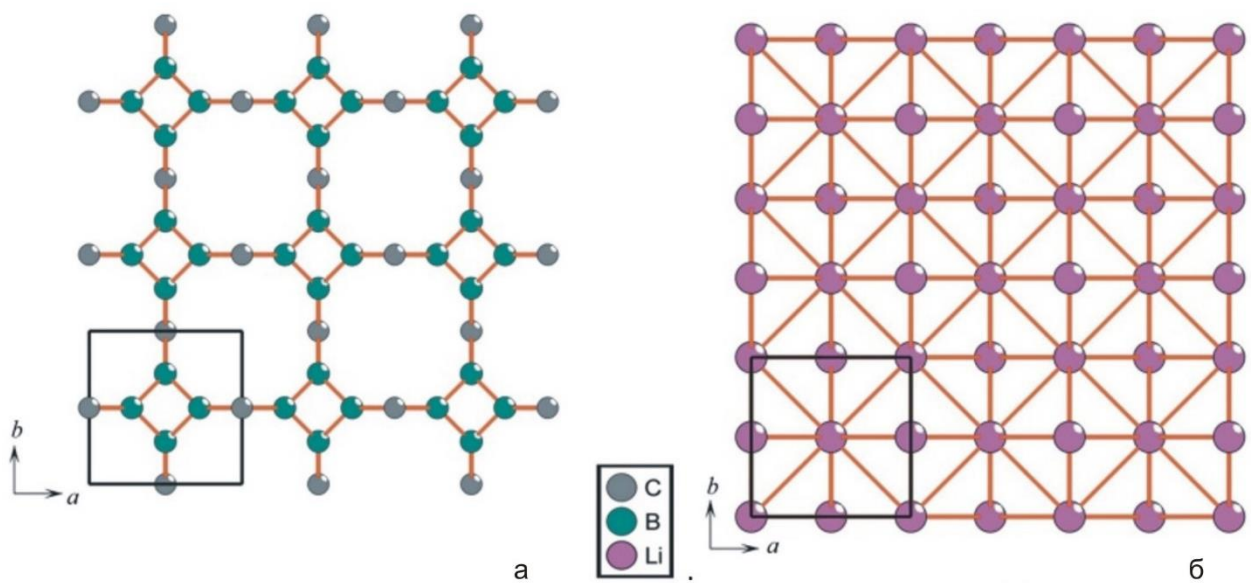


Рис. 8.19. Борокарбонова (а) та літєва (б) атомні сітки в структурі $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$

Кристалічну структуру LiBC_3 можна описати двома способами: або як послідовне чергування гексагональних шарів карбону, шарів літію та шарів В/С гетерографітового типу вздовж осі c , або з точки зору її структурного зв'язку з графітоподібними структурами (рис. 8.20). Структура сполуки LiBC_3 може бути отримана з графіту введенням атомів літію між гексагональними шарами атомів карбону та впорядкованого заміщення атомів С на атоми В у кожному другому шарі. Ця послідовність укладання порушує центросиметрію структури. Вищий ступінь заміщення карбону бором у всіх графітових шарах призводить до лише гетерографітових шарів і центросиметричної структури LiBC . Заміщення карбону бором і включення літію між шарами призводить до зміни елементарної комірки, що відображається різним співвідношеннями c/a , а також різними міжатомними та міжшаровими відстанями (рис. 8.20).

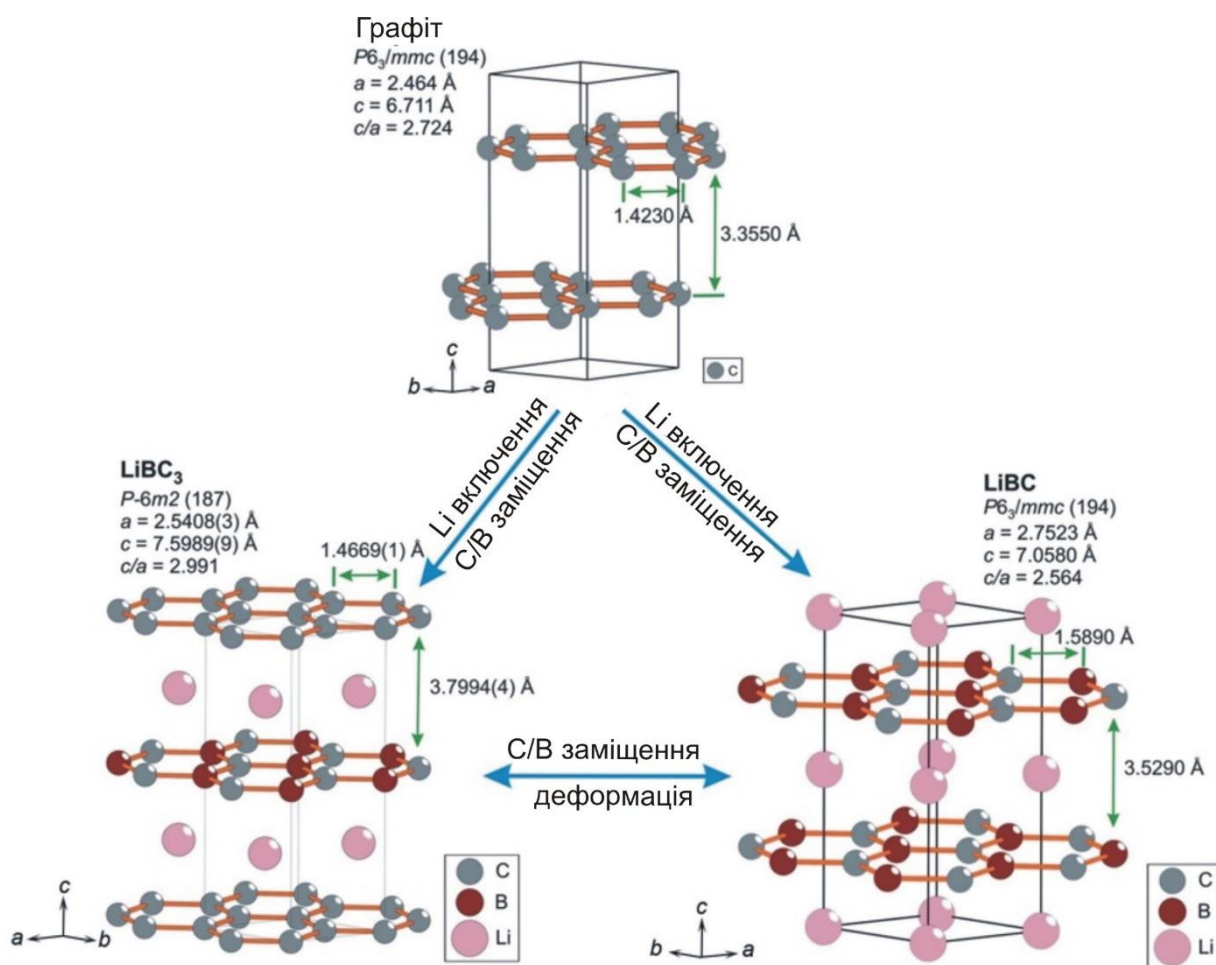


Рис. 8.20. Зв'язок між структурами графіту, LiBC_3 і LiBC (вказано міжатомні та міжшарові відстані)

Близькою до структури сполук LiBC_3 і LiBC є структура сполуки LiB_2C_2 , яка може бути описана як послідовна упаковка двох сіток: трикутної 3_6 -сітки з атомів літію та гексагональної 6_3 -сітки з атомів В/С (гетерографітовий шар) уздовж гексагональної осі c , як показано на рис. 8.21.

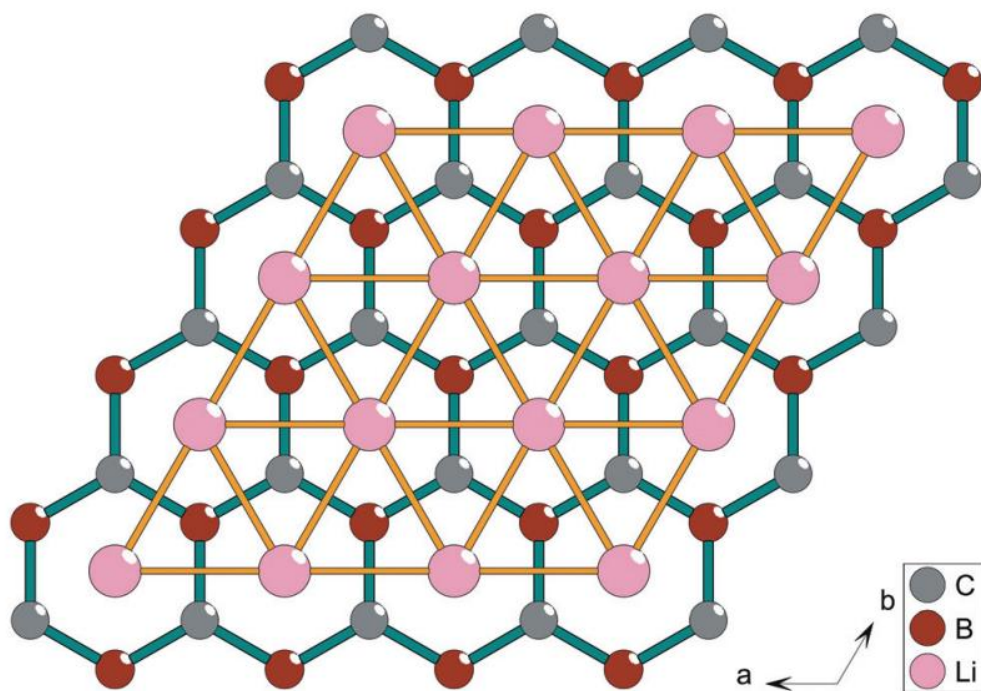


Рис. 8.21. Упаковка трикутної 3_6 сітки (жовта) атомів літію та гексагональної 6_3 -сітки (зелена) атомів С і В (гетерографітовий шар) уздовж гексагональної осі c для LiB_2C_2

Структура $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ тісно пов'язана зі СТ Li_5Sn_2 [493] і Mo_2B_5 [494] (клас 2, $R\text{-}3m$ центросиметрична симетрія). В структурах Li_5Sn_2 і Mo_2B_5 зайняті аналогічні ПСТ, але розподіл атомів металів (Li і Mo) і р-елементів (B і Sn) різний, отже, ці структури співвідносяться між собою як тип і анти-тип. Детальний кристалохімічний аналіз показує, що структуру $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ можна отримати із структурної родини Li_5Sn_2 і Mo_2B_5 поєднанням внутрішньої деформації та впорядкованого заміщення. Взаємозв'язок між структурою $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ з одного боку, та структурними типами Li_5Sn_2 і Mo_2B_5 з іншого також можна описати зв'язками група–підгрупа на основі формалізму Бернігаузена.

$\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ походить від структурних типів Li_5Sn_2 і Mo_2B_5 через *translationengleiche* пониження симетрії від $R\text{-}3m$ до $R3m$, і, як наслідок, кожна ПСТ $6c$ ділиться на дві ПСТ $3a$ (рис. 8.22).

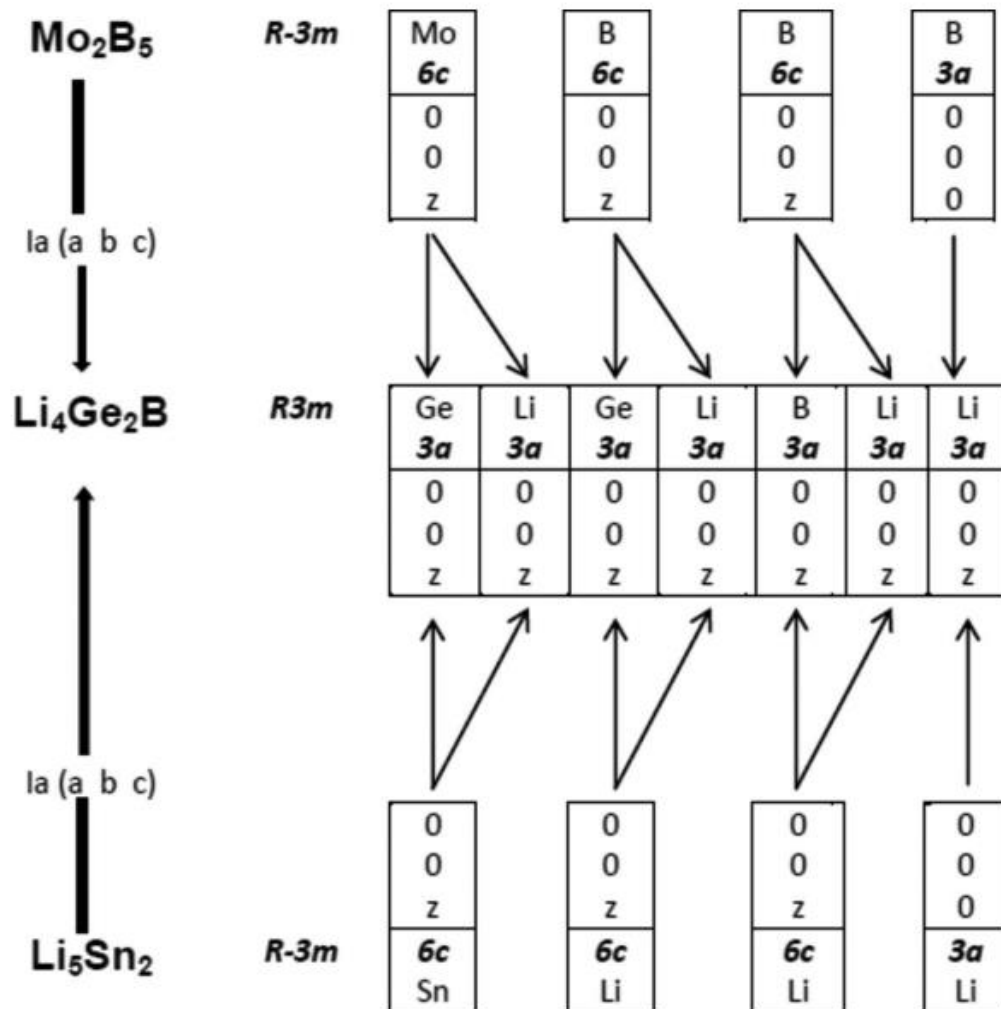


Рис. 8.22. Схема зв'язками група–підгрупа на основі формалізму Бернікгаузена для структур $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$, Li_5Sn_2 та Mo_2B_5 (тип I – *translationengleiche*)

Аналіз атомних сіток у структурі $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ показав, що атоми Li утворюють гофровану сітку з шести- та чотирьохчленних кілець. Атоми B і Ge утворюють ізольовані ланцюги – $[\text{B}_3\text{Ge}_6]^-$, у яких кожен атом B з'єднаний з трьома атомами Ge. Взаємна укладка літійових сіток і бор-германієвих ланцюгів у структурі $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ показано на рис. 8.23.

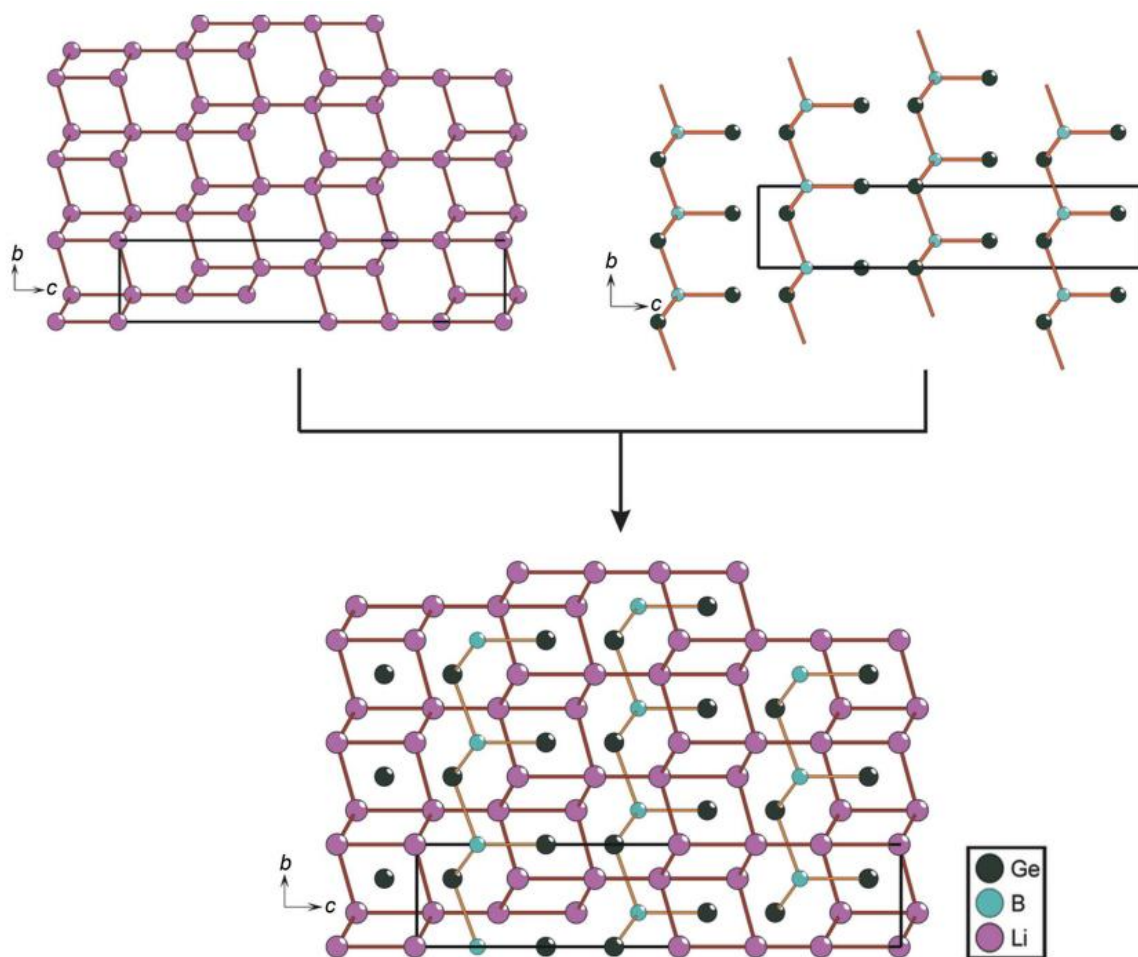


Рис. 8.23. Взаємна укладка літєвих сіток і бор-германієвих ланцюгів у $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$

Структура сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ належать до класу 2 класифікації, запропонованої П. Крип'якевичем і виводиться із СТ W, в якому можна виділити дві структурні підрешітки [позначені на рис. 8.24 як фрагменти А (зелений) і В (жовтий)].

Структурна будівельна одиниця А складається з чотирьох атомів, і заміна деяких атомів іншим типом атомів може призвести до бінарних M_3X або тернарних $M_2M'X$ і MM'_2X фрагментів. Структурна одиниця В складається з трьох атомів, і з неї заміщенням можна отримати бінарні M_2X або тернарні $MM'X$ фрагменти. Деформований фрагмент M_2X відповідає структурному типу CdI_2 [495]. $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ та її похідні структури, такі як $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_3Al_2 і CdI_2 , складаються з описаних вище структурних одиниць, а їхня укладка показана на рис. 8.25.

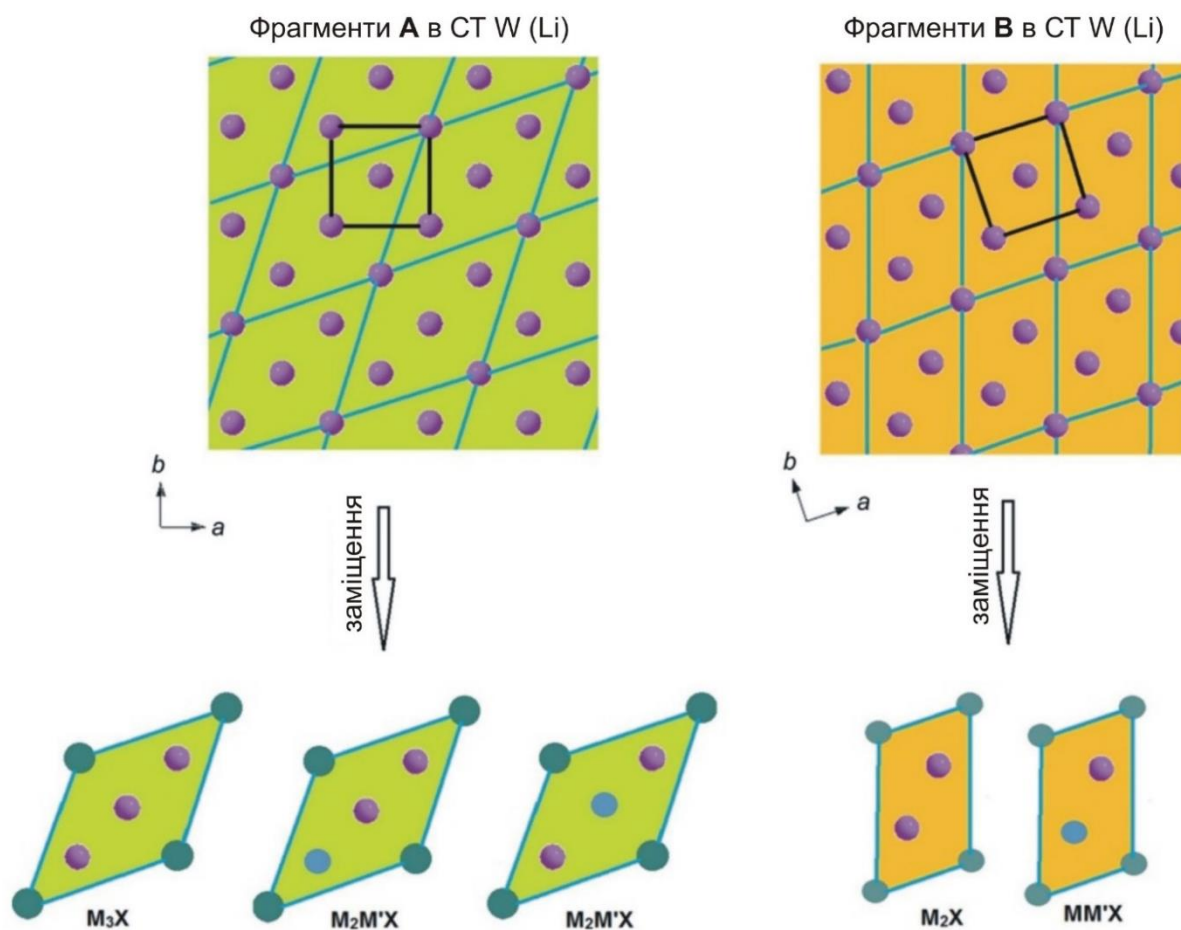


Рис. 8.24. Дві структурні будівельні одиниці, позначені як А (зелена) і В (жовта), отримані з СТ W

$\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ та $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ можуть бути описані як інтерметалічні представники нового гомологічного ряду на основі структурних блоків M_3X , M_2X або заміщених $M_2M'X$ і MM'_2X . Загальна формула тернарного ряду $M_{2k+l+2n}M'_{2l+n}X_{k+l+n}$, а бінарного ряду $M_{2k+3l}X_{k+l}$ (k – кількість M_2X блоків, l – кількість M_3X , або заміщених MM'_2X блоків і n – кількість $M_2M'X$ блоків). Для сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ $k = 2$, $l = 1$ і $n = 2$, а склади фрагментів такі: Li_2Sn (для блоку M_2X), LiAl_2Sn (для блоку MM'_2X) і Li_2AlSn (для блоку $M_2M'X$). Поєднання цих фрагментів в одній елементарній комірниці дає сполуку $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$:



Для сполуки $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ $k = 2$ і $l = 3$, а склади фрагментів: Li_2Sn (для блоку M_2X) і Li_3Sn (для блоку M_3X). Поєднання цих фрагментів в одній елементарній комірниці дає сполуку $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$:



Крім того, структуру $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ можна описати як укладку атомних сіток. Аналіз атомних сіток у структурі $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ показав, що атоми Li утворюють

гофровані сітки з чотирьох-, шести- та восьмичленних кілець. Атоми Al і Sn утворюють такі ж гофровані сітки, зміщені на $x = 0$, $y = 1/2$ і $z = 1/2$ (рис. 8.26).

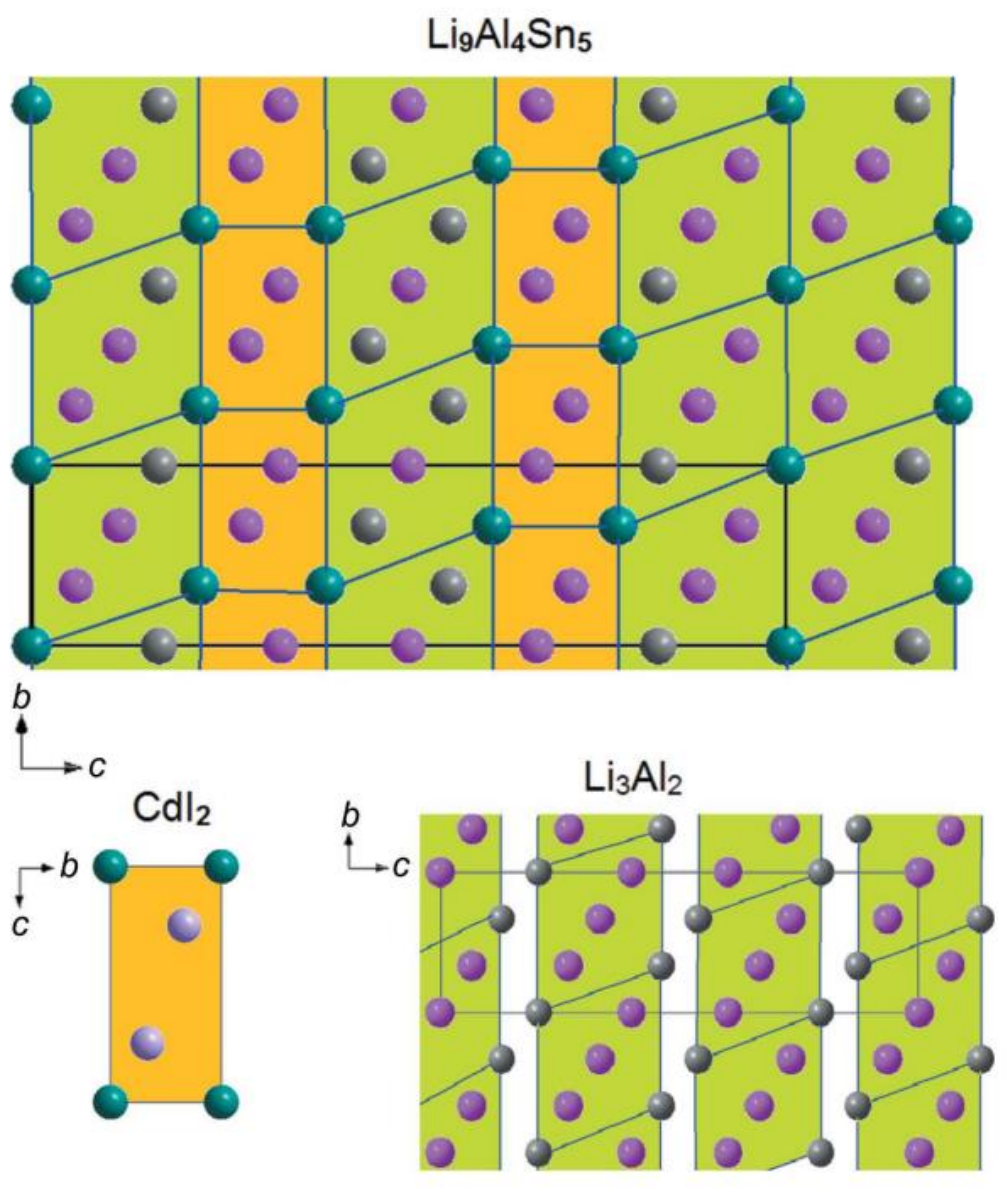


Рис. 8.25. Упаковка будівельних одиниць А і В у структурі сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ і СТ Li_3Al_2 і CdI_2

Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ є перехідним містком між структурами в системах літій – d -метал – p -елемент та літій – p -елемент – p -елемент, що можна побачити з її порівняння з аналогічними сполуками $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, $\text{Li}_{11}\text{Ti}_3\text{Sn}_4$ та $\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$ на прикладі фрагменту у вигляді шестичленного кільця, центр якого перпендикулярний зв'язку $\text{Li}-\text{Li}$ (рис. 8.27). Цей фрагмент було обрано тому, що саме там відбувається заміщення атомів для цього сімейства структур.

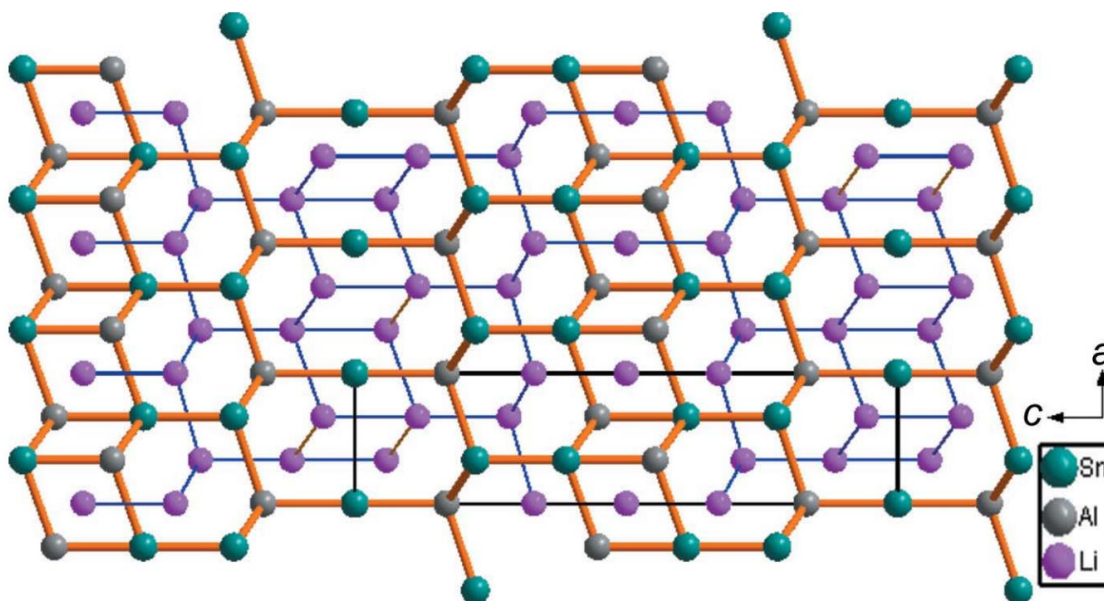


Рис. 8.26. Сітки атомів в структурі $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$

Wyck. site	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	$\text{Li}_{11}\text{Ti}_3\text{Sn}_4$	$\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$	$\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$
2d	Li	Li	Li	Li
2d	Li	Ti	V	Al
2d	Li	Li	Li	Li
2d	Li	Li	Li	Li
2c	Li	Li	Li	Al
2c	Li	Li	Li	Li
1b	Li	Li	Li	Li
1a	Sn	Sn	Sn	Sn
2d	Sn	0.8Ti+0.2Sn	0.8V+0.2Sn	Sn
2d	Sn	Sn	Sn	Sn
	$c/a = 3.643$	$c/a = 3.638$	$c/a = 3.632$	$c/a=3.6203$

Рис. 8.27. Упорядковане (позначено зеленим) і невпорядковане (позначено червоним) заміщення атомів під час утворення тернарних надструктур, що показує зміни у співвідношенні c/a для елементарних комірок і міжатомних відстаней (Å) у вибраному структурному фрагменті для фази $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, $\text{Li}_{11}\text{Ti}_3\text{Sn}_4$, $\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$ та $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$

Тернарні фази $\text{Li}_{11}\text{Ti}_3\text{Sn}_4$ і $\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$ утворюються заміщенням атомів у двох ПСТ $2d$, де в одному місці є впорядковане заміщення Li на атоми Ti або V, а в другому місці – невпорядковане заміщення Sn на атоми Ti або V. Коли фаза $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ утворюється іншим шляхом, відбувається впорядковане заміщення Li атомами Al в одній ПСТ $2c$ та одній ПСТ $2d$. Результатом заміщення атомів є внутрішня деформація елементарних комірок; тому спостерігається зміна співвідношення c/a і незначний зсув атомів вздовж осі c . Для бінарної фази $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ співвідношення c/a становить 3,643. Для тернарних фаз $\text{Li}_{11}\text{Ti}_3\text{Sn}_4$ і $\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$ співвідношення c/a зменшується до 3,638 і 3,632 відповідно, а для $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ співвідношення c/a має найменше значення, тобто 3,6203. Міжатомні відстані в шестичленному кільці бінарної сполуки подібні ($\text{Sn-Sn} = 2,8640 \text{ \AA}$ і $\text{Sn-Li} = 2,8673 \text{ \AA}$), тоді як заміна атомів Li на атоми Ti і V призводить до зменшення відстаней Sn-Ti і Sn-V до 2,8386 і 2,8395 \AA відповідно, і в той же час до збільшення відстаней Sn-Sn/Ti до 2,8934 \AA (для $\text{Li}_{11}\text{Ti}_3\text{Sn}_4$) і відстаней Sn-Sn/V до 2,8900 \AA (для $\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$). Зовсім протилежна ситуація спостерігається під час заміщення атомів літію на алюміній. У тернарній фазі $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ міжатомні відстані Sn-Al збільшуються до 2,8986(11) \AA , а відстані Sn-Sn зменшуються до 2,8541(12) \AA . Зменшення міжатомних відстаней Sn-Sn посилює ковалентну взаємодію між атомами Sn і робить зв'язок міцнішим.

8.3. Загальні закономірності утворення хімічних зв'язків в сполуках систем Li-T-M

В загальному, утворення кристалічної структури ІМС залежить від багатьох чинників, зокрема серед них найважливіші геометричний (розмір атомів) та електронний чинники. В досліджених системах Li-T-M всі компоненти є різними за електронною будовою, натомість розміри атомів можуть бути близькими за значеннями, або відрізнятися в певній мірі залежно від взаємодіючих компонентів, що істотно впливає на формування кристалічної структури. Для детального аналізу хімічного зв'язку, було використано експериментальні

структурні дані, які одержані із залученням дифракційних методів та розрахункові методи для обчислення електронної структури. Ці дані, а особливо розподіл ELF допомогли нам прояснити механізм формування окремих фаз, а також встановити загальні закономірності їх утворення та прогнозування можливості утворення інтерметалідів у ще не вивчених системах. До таких закономірностей слід віднести:

- атоми-партнери з різною електронною будовою у сполуках систем Li-T-M зумовлюють їхню гетеродесмічність (наявність декількох типів хімічних зв'язків);
- основний вплив на формування структури ІМС мають розподіл ELF у поєднанні із заселеністю СОНР;
- міцність зв'язку оцінена із іСОНР в значній мірі залежить від міжатомних віддалей визначених із кристалографічних даних;
- геометричний чинник (розмір взаємодіючих атомів) значно впливає на щільність упаковки атомів в структурах;
- здатність літію до часткової йонізації та висока мобільність йонів літію забезпечує перспективність використання інтерметалідів у хімічних джерелах струму.

У структурах багатокомпонентних інтерметалідів літію, в залежності від природи атомів-партнерів, одночасно можна виділити існування декількох типів хімічного зв'язку, як основний - металічний зв'язок та додаткові - іонні та ковалентні взаємодії. Причому, для інтерметалідів з незначними відмінностями електронегативностей атомів-партнерів частка металічного типу хімічного зв'язку є істотною і наближається як у чистих металів. Розрахунок електронних структур інтерметалідів підтверджує припущення про те, що для більшості Li-інтерметалідів, крім основного металевого зв'язку, існує певна частка інших зв'язків, зокрема ковалентних або іонних. У досліджених нами Li-сполуках присутність лужного металу посилює часткову йонізацію атомів, тому, крім металевого зв'язку, збільшується частка йонного зв'язку. У випадку

сполук з високим вмістом *p*-елементів (B, Al, In, C, Si, Ge, Sn та ін.) додатковими є ковалентні взаємодії. Отже, для багатокомпонентних інтерметалідів замість терміну «хімічний зв'язок» доцільніше використовувати термін «наявні типи хімічного зв'язку» або «типи взаємодії між атомами», оскільки в деяких структурах металевий зв'язок, іонні та ковалентні взаємодії можна ідентифікувати одночасно. Слід зазначити, що максимальний вміст металічного типу хімічного зв'язку атомів спостерігається тільки для чистих металів, а також для ІМС з незначними відмінностями електронегативності. Наприклад, на рис. 8.28 показано розподіл ELF навколо атомів Li та Zn для чистих металів з об'ємно-центрованою кубічною та гексагональною щільно-упакованою структурами відповідно, що вказує на повну делокалізацію електронів (зелений простір), яка є типовою для металевих зв'язків, а функція ELF знаходиться в діапазоні 0,35–0,65 еВ. Під час утворення бінарної сполуки сполуки LiZn електронна густина від літію частково переміщується до цинку, що корелює із значеннями електронегативностей: Li (1,0) та Zn (1,6). Збільшення відмінностей в електронегативностях зумовлює ще значніший перерозподіл ELF, як, наприклад, у бінарній фазі Li₂Bi, яка була розглянута в розділі 6, для якої спостерігається значний зсув електронної густини до атомів Bi, електронегативність яких дорівнює 1,9 (Рис. 6.13).

Кількісна оцінка міцності зв'язку між різними типами атомів у Li₂Bi була отримана з розрахунків СОНР (-іСОНР). Найсильніші взаємодії є між атомами Bi-Bi відстань 2,9720 Å для яких міцність зв'язку оцінена із параметра іСОНР складає 1,727 еВ. Взаємодія між Li та атомами Bi значно слабші і для найкоротших відстаней значення -іСОНР є в межах 0,3630,585 еВ. Для фази LiZn зв'язки Zn-Zn мають значення -іСОНР = 0,6215 еВ, а зв'язків Li-Zn іСОНР = 0,4312 еВ. Ці результати свідчать про дещо вищу іонізацію атомів літію у структурі Li₂Bi у порівнянні із LiZn.

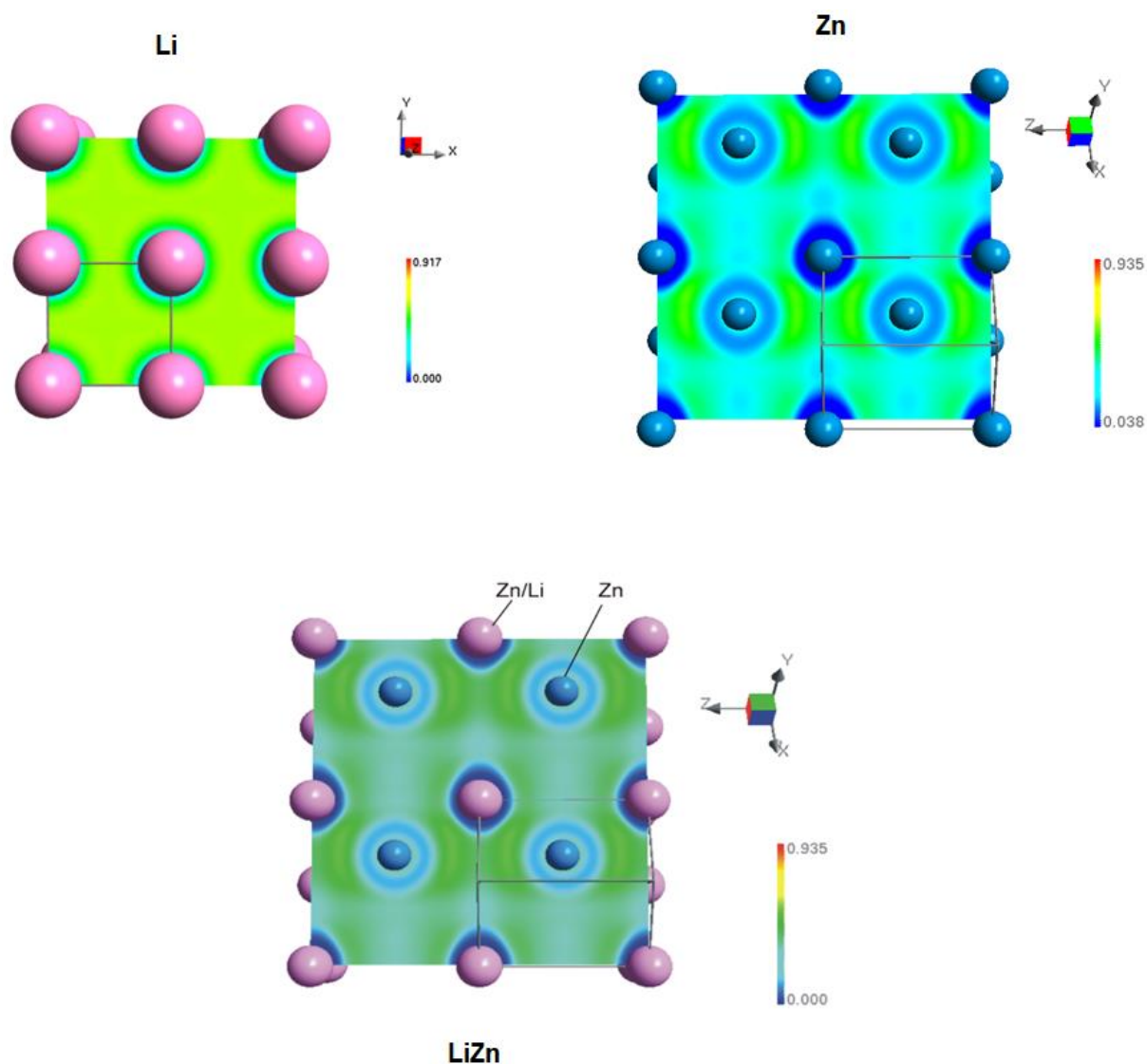


Рис 8.28. Розподіл функції локалізації електронів (ELF) для Li (об'ємно-центрована кубічна ґратка), Zn (гексагональна найщільніша упаковка) та бінарної фази LiZn

Іонізація атомів може призвести до утворення одноатомних катіонів/аніонів або полікатіонів/поліаніонів, які можуть утворювати шари, сітки (2D), гофровані та об'ємні сітки, багатогранники та блоки (3D), які накопичують часткові заряди.

Наявність у структурі атомів із значною різницею в електронегативностях елементів може спричинювати наявність ковалентних взаємодій, аж до утворення ковалентних пар (гантелей) як показано на рис. 8.29 для бінарного інтерметаліда $\text{Li}_{11-x}\text{In}_{4-x}$ [74].

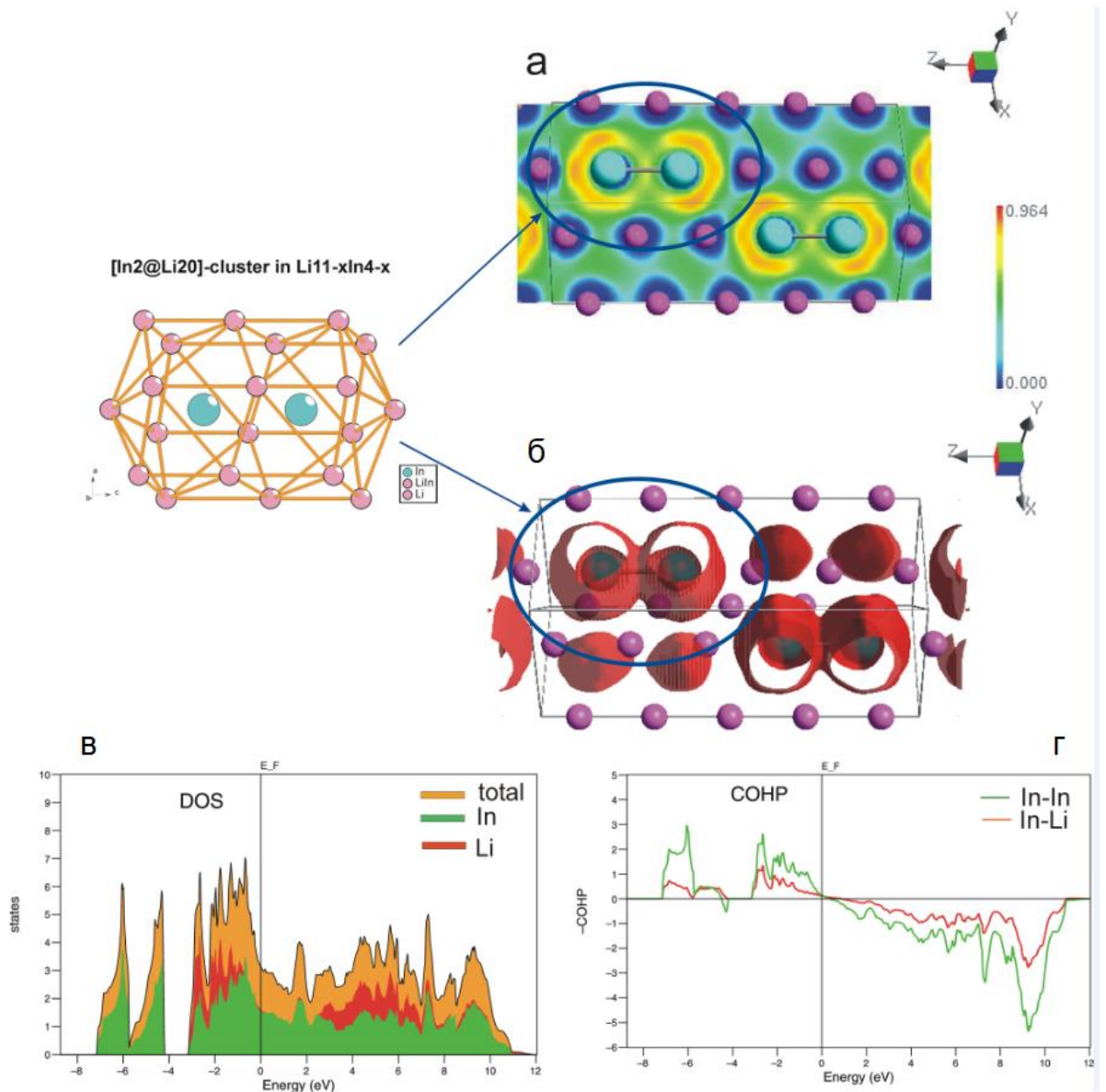


Рис. 8.29. Розподіл ELF (а) та ізоповерхні ELF навколо атомів (б), повна та часткова криві DOS (в) та -COHP (г) для $\text{Li}_{11-x}\text{In}_{4+x}$ ($x=1,05$)

Аналогічні ковалентні пари, наприклад Al-Al, утворюються у деяких сполуках системи Li-Cu-Al, розглянутих в розділі 6: $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ (рис. 6.1), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$) (рис. 6.3), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ (рис. 6.5), $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) (рис. 6.7).

ВИСНОВКИ

На основі різноманітних методів аналізу вирішено наукову проблему, яка полягає у встановленні закономірностей у будові, природі хімічного зв'язку та властивостях сполук у системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп; визначенні фазових рівноваг у відповідних системах та пошуку фаз для матеріалів хімічних джерел струму та з особливими оптичними властивостями.

1. Використовуючи новітні методи запропоновано зміни до двох діаграм стану подвійних систем Li-Ag (встановлено існування фазового переходу з кубічної в тетрагональну модифікації фази LiAg, а також концентраційні межі в яких цей перехід відбувається та його температуру) та Li-Bi (виявлено існування нової бінарної сполуки Li₂Bi, визначено її кристалічну структуру (СТ Mg₂Ga) та температуру розкладу на сполуки LiBi та Li₃Bi (211(2)°C), а також уточнено температури фазового переходу та розкладу для сполуки LiBi).

2. На основі комплексних досліджень побудовано та уточнено ізотермічні перетини діаграм стану 10 потрійних систем, в яких існує 36 сполук. Системи досить сильно відрізняються за способом взаємодії компонентів між собою, оскільки існують системи в яких відсутнє утворення сполук (Li-Cu-Bi) і в яких утворюється десять сполук (Li-Cu-Al), є системи де відсутня розчинність третього компоненту у бінарних сполуках (Li-Ag-Sn) і в яких утворюються тверді розчини значної протяжності (Li-Ag-In). Ця різноманітність пояснюється як різницею в електронній будові елементів, які взаємодіють у досліджених системах, так і розмірним чинником атомів. Встановлена закономірність, що із зростанням металічних властивостей *p*-елементів в межах групи звужується концентраційна область в якій утворюються інтерметалічні сполуки.

3. Окремо досліджено ізоконцентрати в потрійних системах Li-Zn-Al, Li-Zn-Ga, Li-Zn-In, Li-Si-Sn та в почетвірній системі Li-Cu-Ag-Sn. В результаті

встановлено існування чотирьох неперервних рядів твердих розчинів: $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ та $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Ga}_{1-z})$ зі структурою фази Цинтля (СТ NaTl), $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$ зі структурою СТ $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$ та $\text{LiCu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ зі структурою фази Гейслера (СТ MnCu_2Al). В системі Li-Zn-In на ізоконцентраті LiZn-LiIn існує два твердих розчини з однаковою структурою фази Цинтля (СТ NaTl), що пов'язано із значною різницею розмірів атомів Zn та In, порівняно з розмірами атомів Al та Ga.

4. Проведено класифікацію структурних типів сполук, які утворюються в досліджуваних системах згідно класифікації П.І. Крип'якевича. До класу 2 належать представники СТ MnCu_2Al (ПГ $Fm-3m$): LiAg_2In , LiAu_2In , LiCu_2Ga , LiCu_2Sn , Li_2CuSn , LiAg_2Sn та LiCu_2Al , СТ Li_2AlSb та його представники Li_2ZrGa і Li_2CuGa , $\text{Li}_{278}(\text{Ag,In})_{154}$ та $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$, $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. До класу 5 належать $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ та $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$. До класу 8 належать $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17$, $y = 0,12$), $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ та $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$. До класу 10 належать $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$), LiBC_3 , LiB_2C_2 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ та низка інших сполук: Li_2ZrSi (СТ Li_2ZnSi), LiZrSi (СТ CdI_2), LiZrGa (СТ YLiSn) та $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,5}$ (СТ AlB_2). Проведено класифікацію також усіх інших власних структурних типів в системах Li-T-M та Li-M-M' і встановлено закономірність, що із зростанням номеру періоду для d-металів та p-елементів зростає кількість сполук із структурними типами, які належать до 10 класу, і зменшується кількість сполук із структурними типами, які належать до 5 класу.

5. Проведено розрахунок електронної структури для низки сполук, що дозволило визначити типи зв'язків у цих сполуках: $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$, $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ та $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) (в сполуках окрім металевого зв'язку, який є домінуючим, також існує ковалентна взаємодія Al-Al), $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ (відсутня ковалентна взаємодія, лише металевий зв'язок), $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ (утворення зигзагоподібних полікатіонних ланцюгів із атомів Li та Zr з концентруванням електронної густини на окремих атомах Si), $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$) (навколо атомів Li та Ag спостерігається майже нульова

локалізація електронів, тоді як концентрація електронів зосереджується навколо атомів In, які агломеровані в хвилеподібні ланцюги), $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ (сполука має металевий характер з наявністю найміцніших зв'язків $\text{B}\cdots\text{C}$ та дещо слабших зв'язків $\text{B}\cdots\text{B}$), LiBC_3 (навколо атомів Li електронна густина прямує до нуля, тоді як максимальне значення функції електронної локалізації спостерігається між атомами B і C, а також між атомами C і C в борграфітовому та графітовому шарах), $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ (в структурі сполуки атоми B і Ge утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{B}_3\text{Ge}_6]^{12m-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатионами $12n[\text{Li}]^{m+}$), $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ (атоми Sn та Al утворюють негативно заряджені поліаніони $n[\text{Al}_4\text{Sn}_5]^{m-}$, заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатионами літію).

6. На прикладі модельної системи Li-Ag-In запропоновано новий підхід до експресного визначення фаз в потрійних системах, які містять літій, а саме процес електрохімічного делітіювання багатойодної на літій фази (модельна фаза $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$) в режимі *in situ* з одночасним отриманням порошкових дифрактограм на синхротронному випромінюванні високої інтенсивності. В наведеній системі цей підхід дозволив простежити зміну фаз із зменшенням вмісту літію у зразку в системі у режимі реального часу.

7. Визначено кольорові інтерметаліди, які можна отримати без дорогоцінних металів і які були б привабливими для застосування. Для них вивчено спектри оптичного відбиття з наступним порівнянням координати кольоровості x і y на колірному просторі CIE 1931 (зі стандартним джерелом освітлення E) з кольорами золота високої чистоти (жовтий, $x = 0,430$, $y = 0,405$) та різних комерційних золотовмісних сплавів: LiCu_2Al (червоний, $x = 0,329$, $y = 0,362$), LiCu_2Ga (жовтий, $x = 0,412$, $y = 0,382$), Li_2ZnGa (фіолетовий, $x = 0,329$, $y = 0,309$) та Li_2ZnIn (світло-блакитний, $x = 0,309$, $y = 0,315$). Стабілізувати поверхню сплавів для їхнього подальшого застосування можна за допомогою безколірного індиферентного лаку.

8. Сплави з області гомогенності неперервного ряду твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ досліджено як анодні матеріали для літій-іонних батарей як в

напівелементах з металевим Li так і в повних елементах батареї з катодом V_2O_5 . Склад $Li(Zn_{0,2}Al_{0,8})$ забезпечує високу ємність. Таким чином, заміна деякої кількості Al на Zn є багатообіцяючим підходом до композиційного матеріалу аноду з покращеними експлуатаційними властивостями. Особлива еволюція базової мікроструктури забезпечується через постійні фазові переходи в процесі літіювання-делітіювання між неперервним рядом твердих розчинів (структурний тип NaTl) та композитною сумішшю Al (структурний тип Cu) і Zn (структурний тип Mg). Для покращення функціональності анодних матеріалів на основі ІМС запропоновано додавати карбонові нанотрубки.

9. Проведено кристалохімічний аналіз нових структурних типів, зокрема виведено тернарний гомологічний ряд загальної формули $M_{2k+l+2n}M'_{2l+n}X_{k+l+n}$, представником якого є СТ $Li_9Al_4Sn_5$ ($k = 2, l = 1$ і $n = 2$, Li_2Sn (для блоку M_2X), $LiAl_2Sn$ (для блоку MM'_2X) і Li_2AlSn (для блоку $M_2M'X$), усі блоки отримано із СТ W), виведено СТ $Li_{2-x}Ag_{1+x}In_3$ з СТ AlB_2 та СТ Li_4Ge_2B з СТ Li_5Sn_2 або СТ Mo_2B_5 за допомогою співвідношення група–підгрупа на основі формалізму Берніггаузена, вибрано нову сполуку, $Li_{18}Cu_{15}Al_7$, для майбутніх електрохімічних досліджень, в структурі якої виокремлено шари з атомів літію, розташовані перпендикулярно напрямку $[0\ 0\ 1]$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bale C.W. The Li-Ti (Lithium-Titanium) system. Bull. Alloy Phase Diagr. **1989**, 10, 135–138.
2. Bale C.W. The Li-Zr (Lithium-Zirconium) system. Bull. Alloy Phase Diagr. **1987**, 8, 48–50.
3. Bale C.W. The Hf-Li (Hafnium-Lithium) system. Bull. Alloy Phase Diagr. **1989**, 10, 251–252
4. Smith J.F., Lee K.J. The Li-Nb (Lithium-Niobium) and Li-V (Lithium-Vanadium) systems. Bull. Alloy Phase Diagr. **1988**, 9, 474–478.
5. Venkatraman M., Neumann J.P. The Cr-Li (Chromium-Lithium) system. Bull. Alloy Phase Diagr. **1984**, 5, 399–400.
6. Predel B. Li-Mo (Lithium-Molybdenum). Phase Equilibria. Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. **1997**, 5H, DOI: 10.1007/10522884_1907
7. Predel B. Li-Mn (Lithium-Manganese). Phase Equilibria. Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. **1997**, 5H, DOI: 10.1007/10522884_1906
8. Predel B. Fe-Li (Iron-Lithium). Phase Equilibria. Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. **1995**, 5E, DOI: 10.1007/10474837_1312
9. Sangster J., Pelton A.D. Co-Li (Cobalt-Lithium). Bull. Alloy Phase Diagrams, **1990**, 11(5), 440–441.
10. Predel B. Li-Ni (Lithium-Nickel). Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. **1997**, 5H, DOI: 10.1007/10522884_1911
11. Pelton A.D. The Cu-Li (Copper-Lithium) System. Bull. Alloy Phase Diagr. **1986**, 7(2), 142–144.
12. Binns J., Dalladay Simpson P., Wang M., Gregoryanz E., Howie R.T. Enhanced reactivity of lithium and copper at high pressure. J. Phys. Chem. Lett. **2018**, 9, 3149-3153.

13. Sangster J., Pelton, A.D. The Li-Rh (Lithium-Rhodium) system. *Journal of Phase Equilibria*. **1991**, 12, 682–684.
14. Sangster J., Pelton A.D. The Ir-Li (Iridium-Lithium) system. *Journal of Phase Equilibria*. **1992**, 13, 59–62.
15. Sangster J., Pelton A.D. The Li-Pd (Lithium-Palladium) system. *Journal of Phase Equilibria*. **1992**, 13, 63–66.
16. Sangster J., Pelton A.D. The Li-Pt (Lithium-Platinum) system. *Journal of Phase Equilibria* **1991**, 12, 678–681.
17. Pelton A.D. The Ag-Li (Silver-Lithium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. **1986**, 7, 223–228.
18. Pelton A.D. The Au-Li (Gold-Lithium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. **1986**, 7, 228–231.
19. Pelton A.D. The Li-Zn (Lithium-Zinc) system. *J. Phase Equilib.* **1991**, 12(1), 42–45
20. Pelton A.D. The Cd-Li (Cadmium-Lithium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. **1988**, 9, 36–41.
21. Predel B. Hg-Li (Mercury-Lithium) system. *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*. **1997**, 5G, DOI: 10.1007/10506626_1623
22. Sidhu S.S., Anderson K.D., Zauberis D.D. Neutron and X-ray Diffraction Study of LiRh. *Acta Crystallogr.* **1965** 18, 906–907.
23. Donkersloot H.C., Van Vucht J.H.N. The crystal structure of IrLi, Ir₃Li and LiRh₃. The crystal structure of IrLi, Ir₃Li and LiRh₃. *J. Less-Common Met.* **1976**, 50, 279–282.
24. Varma S.K., Chang F.C., Magee C.B. Compounds and phase relationships in the lithium-iridium-hydrogen system. *J. Less-Common Met.* **1978**, 60, P47–P63.
25. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J. Note on the occurrence of intermetallic compounds in the lithium-palladium system. *J. Less-Common Met.* **1976**, 48, 345–347.

26. Cenozual K., Gelato L.M., Penzo M., Parthé E. Inorganic Structure Types with Revised Space Groups. I. Acta Crystallogr. B. **1991**, 47, 433-439.
27. Loebich O. Jr., Raub C.J. Das Zustandsdiagramm Lithium-Palladium und die magnetischen Eigenschaften der Li-Pd-Legierungen. J. Less-Common Met. **1977**, 55, 67–76.
28. Loebich O. Jr., Wopersnow W. Zur Struktur der intermetallischen Verbindung LiPd₂. J. Less-Common Met. **1979**, 63, P83–P88.
29. Bronger W., Nacken B., Ploog K. Zur Synthese und Struktur von Li₂Pt und LiPt. J. Less-Common Met. **1975**, 43, 143–146.
30. Nash C.P., Boyden F.M., Whittig L.D. Intermetallic compounds of alkali metals with platinum. A novel preparation of a colloidal platinum hydrogenation catalyst. J. Am. Chem. Soc. **1960**, 82, 6203–6204.
31. Bronger W., Klessen G., Müller P. Zur Struktur von LiPt₇. J. Less-Common Met. **1985**, 109, L1–L2.
32. Zintl E., Brauer C. Über die Valenzelektronenregel und die Atomradien unedler Metalle in Legierungen. Z. Phys. Chem. (Abt. B). **1933**, 20, 245–271.
33. Arnberg L., Westman S. Note on the Structure of the Gamma Brass Like γ_3 Phase in the Silver Lithium System. Acta Chem. Scand. **1972**, 26, 1748–1750.
34. Grosch G.H., Range K.J. Chemical trends in gold alkali alloys: A density functional theory study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula MAu. J. Alloys Compd. **1996**, 233, 30–38.
35. Kienast G., Verma J., Klemm W. Das Verhalten der Alkalimetalle zu Kupfer, Silber und Gold. Z. Anorg. Allg. Chem. **1961**, 310, 143–169.
36. Pavlyuk V.V., Chumak I.V., Ehrenberg H. Polymorphism of Li₂Zn₃. Acta Crystallographica, Section B. **2012**, 68, 34-39.
37. Oshchapovsky I., Lidin S., β -Li₂Zn₅: A low symmetric polar intermetallic compound. Inorg. Chem. **2019**, 58, 12590-12600.
38. Pavlyuk V.V., Chumak I.V., Lidin S., Ehrenberg H., Akselrud L.G. LiZn_{4-x} (x= 0.825) as a (3 + 1)-dimensional modulated derivative of hexagonal close packing. Acta Crystallographica, Section B. **2014**, 70, 212-217.

39. Fischer D., Jansen M. Synthesis and crystal structure of LiZn_{13} , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1917-1919.
40. Okamoto H. Al-Li (Aluminum-Lithium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* **2012**, 33, 500–501.
41. Sangster J., Pelton A.D. The Ga-Li (Gallium-Lithium) System. *Journal of Phase Equilibria.* **1991**, 12, 33–36.
42. Sangster J., Pelton A.D. The In-Li (Indium-Lithium) System. *Journal of Phase Equilibria.* **1991**, 12, 37–41.
43. Predel B. Li-Tl (Lithium-Thallium). *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys.* **1997**, 5H, DOI: 10.1007/10522884_1933
44. Ehrenberg H., Pauly H., Knapp M., Gröbner J., Mirkovic D. Tetragonal Low-Temperature Structure of LiAl. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 227-230.
45. Ehrenberg H., Pauly H., Hansen T.C., Jaud J.C., Fuess H. Phase Transition from the Cubic Zintl Phase LiIn into a Tetragonal Structure at LowTemperature. *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 1-6.
46. Okamoto H. The C-Li (Carbon-Lithium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* **1989**, 10, 69–72.
47. Okamoto H. Li-Si (Lithium-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* **2009**, 30, 118–119.
48. Sangster J., Pelton A.D. The Ge- Li (Germanium-Lithium) system. *Journal of Phase Equilibria.* **1977**, 18, 289–294.
49. Sangster J., Bale C.W. The Li-Sn (Lithium-Tin) system. *Journal of Phase Equilibria.* **1998**, 19, 70.
50. Okamoto H. Li-Pb (Lithium-Lead). *Journal of Phase Equilibria.* **1993**, 14(6), 770.
51. Zeilinger M., Kurylyshyn I.M., Haussermann U., Fassler T.F. Revision of the Li-Si Phase Diagram: Discovery and Single-Crystal X-ray Structure Determination of the High-Temperature Phase $\text{Li}_{4.11}\text{Si}$ *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4623–4632.
52. Sangster J., Pelton A. D. The Li-Sb (Lithium-Antimony) System. *Journal of Phase Equilibria,* **1993**, 14, 514–517.

53. Sangster J., Pelton A. D. The Bi-Li (Bismuth-Lithium) system. *Journal of Phase Equilibria*. **1991**, 12, 447–450.
54. Liu Z., Qu X., Huang B., Li Z. Crystal structure and morphology of a new compound, LiB. *J. Alloys Compd.* **2000**, 311, 256–264.
55. Mair G., Von Schnering H.G., Wörle M., Nesper R. Dilithium Hexaboride, Li₂B₆. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1207–1211.
56. Mair G., Nesper R., Von Schnering H.G. Trilithium Tetradecaboride Li₃B₁₄: Synthesis, Structure, and Properties. *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 30–40.
57. Wang F.E., Mitchell M.A., Sutula R.A., Holden J.R., Bennett L.H. Crystal structure study of a new compound Li₅B₄. *J. Less-Common Met.* **1978**, 61, 237–251.
58. Kobayashi M., Higashi I., Matsuda H., Kimura K. Rietveld analysis of LiB₁₃ with β -rhombohedral boron structure. *J. Alloys Compd.* **1995**, 221, 120–124.
59. Mair G., Nesper R., Von Schnering H.G. Trilithium Tetradecaboride Li₃B₁₄: Synthesis, Structure, and Properties. *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 30–40.
60. Wang F.E., Mitchell M.A., Sutula R.A., Holden J.R., Bennett L.H. Crystal structure study of a new compound Li₅B₄. *J. Less-Common Met.* **1978**, 61, 237–251.
61. Kuriyama K., Masaki N. The crystal structure of LiAl. *Acta Crystallogr.* **1975**, 31B, 1793.
62. Yoshi Yama T., Hasebe K., Mannami M. Al₃Li Superlattice in Al-4.5wt.% Li Alloy. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1968**, 25, 908.
63. Tebbe K.F., Von Schnering H.G., Rüter B., Rabeneck G. Li₃Al₂, eine neue Phase im System Li/Al. *Z. Naturforsch.* **1973**, 28B, 600–605.
64. Hansen D.A., Smith J.F. The Structure of Li₉Al₄. *Acta Crystallogr.* **1968**, 24B, 913–918.
65. Puhakainen K., Boström M., Groy T.L., Häussermann U. A new phase in the system lithium-aluminum: Characterization of orthorhombic Li₂Al. *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 2528-2533.
66. Belin C., Ling R.G. The Unexpected Lithium-Deficient Phase of Li₃Ga₇: Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Li₃Ga₁₄. *J. Solid State Chem.* **1982**, 45, 290–292.

67. Müller W., Stöhr J. Die Kristallstruktur von Li_2Ga und Li_3Ga_2 . Z. Naturforsch. **1977**, 32B, 631–636.
68. Tillard Charbonnel M., Belin C., Soubeyrou J.L. The lithium-gallium intermetallic system: electrochemical and neutron powder diffraction study of the lithium deficient phase Li_2Ga_7 . Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **1990**, 27, 759–769.
69. Belin C. Synthesis and crystal structure of the nonstoichiometric phase $\text{LiGa}_{3.42}$. Rev. Chim. Miner. **1984**, 21, 263–272.
70. Stöhr J., Schäfer H. Darstellung und Struktur von Li_5Ga_4 . Z. Anorg. Allg. Chem. **1981**, 474, 221–225.
71. Stöhr J., Müller W., Schäfer H. Darstellung und Kristallstruktur von Li_2In und $\text{Li}_{13}\text{In}_3$. Z. Naturforsch. **1978**, 33B, 1434–1437.
72. Stöhr J., Schäfer H. Die Kristallstrukturen von Li_3In_2 , Li_5Tl_2 und Li_3Tl . Z. Naturforsch. **1979**, 34B, 653–656.
73. Stöhr J., Müller W., Schäfer H. Structural principles of lithium-group III-compounds. Stud. Inorg. Chem. **1983**, 3, 753–756.
74. Chumak I., Pavlyuk V.V., Ehrenberg H. Binary lithium intermetallics $\text{Li}_{22-x}\text{In}_{8+x}$ ($x=0.1$), $\text{Li}_{11-x}\text{In}_{4+x}$ ($x=1.05$), and $\text{Li}_{10-x}\text{In}_{2+x}$ ($x=1.59$) with clusters. Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 2053-2064.
75. Juza R., Wehle V. Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindungen. Naturwissenschaften. **1965**, 52, 560.
76. Johnsen R.E., Norby P., Leoni M. Intercalation of lithium into disordered graphite in a working battery. J. Appl. Crystallogr. **2018**, 51, 998-1004.
77. Baran V., Dolotko O., Mühlbauer M.J., Senyshyn A., Ehrenberg H. Thermal structural behavior of electrodes in Li-ion battery studied in operando. J. Electrochem. Soc. **2018**, 165, A1975-A1982.
78. Taminato S., Onodera Y., Naka T., Morishima M., Ukyo Y., Adipranoto D.S., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z., Suzuki K., Hirayama M., Yonemura M., Kanno R., Shiotani S., Kamiyama T., Torii S., Nagao M., Ishikawa Y., Mori K., Fukunaga T. Real-time observations of lithium battery reactions-operando neutron diffraction analysis during practical operation. Sci. Rep. **2016**, 6, 28843, 1-12.

79. Secrist D.R., Wisnyi L.G. The unit cell and space group of Li_2C_2 . *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 1042–1043.
80. Ruschewitz U., Pöttgen R. Structural Phase Transition in Li_2C_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1599–1603.
81. Efthimiopoulos I., Loa I., Hanfland M., Syassen K., Benson D.E., Konar S., Nylén J., Svensson G., Häussermann U., Liebig S., Ruschewitz U., Vazhenin G.V. Structural transformations of Li_2C_2 at high pressures. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, 92, 064111, 1-8.
82. Guérard D., Janot R. Structure of the superdense LiC_3 compound prepared by ball-milling. *J. Phys. Chem. Solids.* **2004**, 65, 147-152.
83. Pischedda V., Yao M.G., Debord R., Gabarino G., San Miguel A. High pressure study of Li-doped fullerides, Li_xC_{60} ($x= 4, 12$), by x-ray diffraction and Raman spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2014**, 26, 365302, 1-10.
84. Margadonna S., Pontiroli D., Belli M., Shiroka T., Ricco M., Brunelli M. Li_4C_{60} : A polymeric fulleride with a two-dimensional architecture and mixed interfullerene bonding motifs. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15032-15033.
85. Cristofolini L., Ricco M., De Renzi R. NMR and high-resolution X-ray diffraction evidence for an alkali-metal fulleride with large interstitial clusters: $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, 59, 8343-8346.
86. Giglio F., Pontiroli D., Gaboardi M., Aramini M., Cavallari C., Brunelli M., Galinetto P., Milanese C., Ricco M. $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$: A lithium clusters intercalated fulleride. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 609, 155-160.
87. Evers J., Oehlinger G., Sextl G. LiSi , a unique Zintl phase - although stable, it long evaded synthesis. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 773–784.
88. Tang W.S., Chotard J.N., Janot R. Synthesis of single-phase LiSi by ball-milling: Electrochemical behavior and hydrogenation properties. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, A1232-A1240.
89. Stearns L.A., Gryko J., Diefenbacher J., Ramachandran G.K., McMillan P.F. Lithium monosilicide (LiSi), a low-dimensional silicon-based material prepared by

high pressure synthesis: NMR and vibrational spectroscopy and electrical properties characterization. *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 251-258.

90. Axel H., Schäfer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von Lithiumsilicid Li_2Si . *Angew. Chem.* **1965**, 77, 379–380.

91. Von Schnering H.G., Nesper R., Tebbe K.F., Curda J. Struktur und Eigenschaften von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ($\text{Li}_{2.33}\text{Si}$), der violetten Phase im System Lithium-Silicium. *Z. Metallkd.* **1980**, 71, 357–363.

92. Schäfer H., Axel H., Weiss A. Neue Phasen im System Lithium-Silicium. *Z. Naturforsch.* **1965**, 20B, 1302.

93. Schäfer H., Axel H., Weiss A. Die Kristallstruktur der Phase Li_7Si_2 . *Z. Naturforsch.* **1965**, 20B, 1010.

94. Frank U., Müller W., Schäfer H. Zur Kenntnis der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 10–13.

95. Nesper R., Von Schnering H.G. $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a Zintl Phase as Well as a Hume-Rothery Phase. *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 48–57.

96. Axel H., Schäfer H., Weiss A. Zur Kenntnis der Phase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. *Z. Naturforsch. B.* **1966**, 21, 115–117.

97. Gladyshevskii E.I., Oleksiv G.I., Krypyakevych P.I. New examples of the structural type $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1964**, 9, 269–271.

98. Nesper R., Von Schnering H.G., Curda J. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, eine Verbindung mit trigonal-planaren Si_4 -Clustern und isometrischen Si_5 -Ringern. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3576–3590.

99. Zeilinger M., Baran V.V., Van Wüllen L., Häussermann U., Fässler T.F. Stabilizing the phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ through lithium-aluminum substitution in $\text{Li}_{15-x}\text{Al}_x\text{Si}_4$ ($0.4 < x < 0.8$) - single crystal X-ray structure determination of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{14.37}\text{Al}_{0.63}\text{Si}_4$. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4113-4121.

100. Zeng Z., Zeng Q.F., Liu N., Oganov A.R., Zeng Q.S., Zeng Q.S., Cui Y., Mao W.L. A novel phase of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ synthesized under pressure. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500214, 1-7.

101. Zeilinger M., Benson D., Haussermann U., Fassler T.F. Single Crystal Growth and Thermodynamic Stability of $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ Chem. Mater. **2013**, 25, 1960–1967
102. Evers J., Oehlinger G., Sextl G., Becker H.O. Hochdruck-LiGe mit Schichten aus zwei- und vierbindigen Germaniumatomen. Angew. Chem. **1987**, 99, 69–71.
103. Menges E., Hopf V., Schäfer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von LiGe-ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element(IV)-atomen. Z. Naturforsch. **1969**, 24B, 1351–1352.
104. Frank U., Müller W. $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ -eine Phase mit isolierten, ebenen Gefüßringen. Z. Naturforsch. **1975**, 30B, 313–315.
105. Gladyshevskii E.I., Krypyakevych P.I. Crystal structure of $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$. Sov. Phys. Crystallogr. **1961**, 5, 549–551.
106. Goward G. R., Taylor N. J., Souza D. C. S., Nazar L. F. The true crystal structure of Li_{17}M_4 (M= Ge, Sn, Pb) - revised from Li_{22}M_5 . J. Alloys Compd. **2001**, 329, 82–91.
107. Hopf V., Müller W., Schäfer H. Die Struktur der Phase Li_7Ge_2 . Z. Naturforsch. **1972**, 27, 1157–1160.
108. Grüttner A., Nesper R., Von Schnering H.G. New phases in the Li-Ge-system: $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Ge}_6$. Acta Crystallogr. **1981**, 37A, C161.
109. Kiefer F., Fässler T.F. Synthesis and revised structure of the Zintl phase $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Solid State Sci. **2011**, 13, 636-640.
110. Hopf V., Schäfer H., Weiss A. Die Kristallstruktur der Phase Li_9Ge_4 . Z. Naturforsch. **1970**, 25B, 653.
111. Scherf L.M., Riphaut N., Fässler T.F. Site-specific substitution preferences in the solid solutions $\text{Li}_{12}\text{Si}_{7-x}\text{Ge}_x$, $\text{Li}_{12-y}\text{Na}_y\text{Si}_7$, $\text{Na}_7\text{LiSi}_{8-z}\text{Ge}_z$, and $\text{Li}_3\text{NaSi}_{6-z}\text{Ge}_z$. Z. Anorg. Allg. Chem. **2016**, 642, 1143-1151.
112. Zeilinger M., Fassler T.F. Structural and thermodynamic similarities of phases in the Li-Tt (Tt= Si, Ge) systems: Redetermination of the lithium-rich side of the Li-Ge phase diagram and crystal structures of $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4.0-x}\text{Ge}_x$ for $x= 2.3, 3.1, 3.5,$ and 4, and $\text{Li}_{4.1}\text{Ge}$. Dalton Trans. **2014**, 43, 14959-14970.

113. Blase W., Cordier G. Crystal structure of β -Lithium stannide, β -LiSn. *Z. Kristallogr.* **1990**, 193, 317–318.
114. Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase LiSn. *Z. Naturforsch.* **1973**, 28B, 246–248.
115. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Struktur der Phase Li_5Sn_2 . *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 1–5.
116. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase Li_7Sn_2 . *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 6–9.
117. Müller W. Darstellung und Struktur der Phase Li_7Sn_3 . *Z. Naturforsch.* **1974**, 29, 304–307.
118. Lupu C., Mao J.G., Rabalais J.W., Guloy A.M., Richardson J.W. Jr. X-ray and Neutron Diffraction Studies on " $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ". *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3765–3771.
119. Goward G.R., Taylor N.J., Souza D.C.S., Nazar L.F. The true crystal structure of Li_{17}M_4 (M= Ge, Sn, Pb) - revised from Li_{22}M_5 . *J. Alloys Compd.* **2001**, 329, 82–91.
120. Hansen D.A., Chang L.J. Crystal Structure of Li_2Sn_5 . *Acta Crystallogr.* **1969**, 25B, 2392–2395.
121. Frank U., Müller W. Darstellung und Struktur der Phase $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li-Sn und Li-Pb. *Z. Naturforsch.* **1975**, 30, 316–322.
122. Dahn J.R., Courtney I.A., Mao O. Short-range Sn ordering and crystal structure of $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ prepared by ambient temperature electrochemical methods. *Solid State Ionics.* **1998**, 111, 289–294.
123. Zalkin A., Ramsey W.J. Intermetallic compounds between lithium and lead. III. The β' - β transition in LiPb. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 1413–1415.
124. Zalkin A., Ramsey W.J. Intermetallic compounds between lithium and lead. I. The structures of Li_3Pb and Li_7Pb_2 . *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 234–236.
125. Zalkin A., Ramsey W.J., Templeton D.H. Intermetallic compounds between lithium and lead. II. The crystal structure of Li_8Pb_3 . *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 1275–1277.

126. Rollier M.A., Arreghini E. La fase gamma della lega litio-piombo, $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$. Stechiometria e struttura. Z. Kristallogr. **1939**, 101, 470–482.
127. Zalkin A., Ramsey W.J. Intermetallic compounds between lithium and lead. IV. The crystal structure of $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$. J. Phys. Chem. **1958**, 62, 689–693.
128. Müller W. Darstellung und Struktur der Phase Li_2Sb . Z. Naturforsch. **1977**, 32B, 357–359.
129. Gérardin R., Aubry J. Chimie Minérale. Préparation et identification d'un nouveau composé binaire Li_2Sb . C. R. Seances Acad. Sci. (Ser. C) **1974**, 278, 1097–1098.
130. Brauer G., Zintl E. Konstitution von Phosphiden, Arsoniden, Antimoniden und Wismutiden des Lithiums, Natriums und Kaliums. Z. Phys. Chem. **1937**, 37B, 323–352.
131. Zintl E., Brauer G. Konstitution der lithium-wismut-legierungen. Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **1935**, 41, 297–303.
132. Jung W. Die Kristallstrukturen von $\text{Li}_3\text{Ni}_{20}\text{B}_6$ und $\text{Li}_3\text{Ni}_{16}\text{B}_8$. Z. Kristallogr. **1980**, 151, 113–120.
133. Jung W. Darstellung und Kristallstruktur von $\text{MgNi}_{2.5}\text{B}_2$ und $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{2.5}\text{B}_2$. Z. Naturforsch. **1977**, 32B, 1371–1374.
134. Bailey M.S., Lobkovskii E.B., Hinks D.G., Claus H., Hor Y.S., Schlueter J.A., Mitchell J.F. Synthesis, structure and properties of $\text{Li}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$. J. Solid State Chem. **2007**, 180, 1333–1339.
135. Mochiku T., Takeya H., Wuernisha T., Mori K., Ishigaki T., Kamiyama T., Fujii H., Hirata K. Structure study of superconducting $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ system by neutron powder diffraction. Phys. C. **2006**, 445/448, 57–60.
136. Eibenstein U., Jung W. $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ and $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$: Ternary Lithium Borides of Palladium and Platinum with Boron in Octahedral Coordination. J. Solid State Chem. **1997**, 133, 21–24.
137. Takeya H., Hirata K., Yamaura K., Togano K., Massalami M.E., Rapp R.E., Chaves F.A.B., Ouladdiaf B. Low-temperature specific-heat and neutron-diffraction

- studies on $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ and $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ superconductors. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, 72, 104506, 1–6.
138. Kunter W., Schmidt B., Jung W. LiIrB , CuIrB und PdIrB , ternare Iridiumboride mit neuen, vom CaRh_2B_2 -Typ abgeleiteten Strukturen. *J. Alloys Compd.* **1994**, 205, 93–100.
139. Mirgel R., Jung W. The ternary alkali metal platinum borides LiPt_3B , $\text{NaPt}_3\text{B}_{1+x}$ and $\text{Na}_3\text{Pt}_9\text{B}_5$ - New structure variants of the CeCo_3B_2 type. *J. Less-Common Met.* **1988**, 144, 87–99.
140. Fridlyander I.N., Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Kinzhibalo V.V., Tyvanchuk A.T. Phase diagram of the Al-Li-Sc system. *Metall.* **1998**, 1, 161–166.
141. Sviderskaya Z.A., Kadaner E.S., Turkina N.I., and Kuz'mina V.I., Boundary of the solid solution in the aluminum corner of the aluminum-manganese-lithium system, *Met. Sci. Heat Treat.* **1963**, 5, 684–687.
142. Effenberg G., Aldinger F., Bodak O.I. Aluminium-Lithium-Manganese. Ternary Alloys, VCH, **1995**, 14, 197–204.
143. Goel N.C., Cahoon J.R. The Al-Li-Mn System (Aluminum-Lithium-Manganese). *J. Phase Equilib.* **1991**, 12, 216–224.
144. Moser Z., Gasior W., Onderka B., Sommer F., Kim Z. Al-Cu-Li System Electromotive Force and Calorimetric Studies-Phase Diagram Calculations of the Al-Rich Part. *J. Phase Equilib.* **2002**, 23, 127–133.
145. Effenberg G., Aldinger F., Bodak O.I. Aluminium-Copper-Lithium, Ternary Alloys. VCH, **1995**, 14, 152–168.
146. Chen S., Chang Y.A. Phase equilibria and solidification of Al-rich Al-Li-Cu alloys, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, 186, 141–146.
147. Hardy H.K., Silcock J.M. The phase sections at 500 and 350 °C aluminium-rich aluminium-copper-lithium alloys. *J. Inst. Met.* **1955/56**, 84, 423–428.
148. Тарасюк І. Взаємодія компонентів у системах Li-Cu-{Al,Sn} та Li-Ag-{In,Sn,Sb}. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. Львів. **2010**. 20 с.

149. Effenberg G., Aldinger F., Bodak O.I. Aluminium-Lithium-Zinc. Ternary Alloys, VCH, **1995**, 14, 221–227.
150. Rokhlin L.L., Aluminium-Lithium-Zinc. Ternary Alloys, VCH, **1993**, 6, 403–410.
151. ASM Alloy Phase Diagram Database, **2006**, 975991.
152. Zatorska G.M., Pavlyuk V.V., Davydov V.M., Phase equilibria and crystal structure of compounds in the Zr-Li-Al system at 470 K. *J. Alloys Compd.* **2002**, 333, 138–142.
153. ASM Alloy Phase Diagram Database, **2006**, 1100949.
154. Guryan C.A., Stephens P.W., Goldman A.I., Gayle F.W. Structure of icosahedral clusters in cubic $\text{Al}_{5.6}\text{Li}_{2.9}\text{Cu}$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, 37, 8495–8498.
155. Cherkashin E.E., Krypyakevych P.I., Oleksiv G.I. Crystal structures of ternary compounds in the Li-Cu-Al and Li-Zn-Al systems *Sov. Phys. Crystallogr.* **1964**, 8, 681–685.
156. Audier M., Pannetier J., Leblanc M., Janot C., Lang J., Dubost B. An approach to the structure of quasicrystals: A single crystal X-ray and neutron diffraction study of the R- Al_5CuLi_3 phase. *Phys. B.* **1988**, 153, 136–142.
157. Hardy H.K., Silcock J.M. The phase sections at 500 and 350 °C aluminium-rich aluminium-copper-lithium alloys. *J. Inst. Met.* **1955/56**, 84, 423–428.
158. Van Smaalen S., Meetsma A., De Boer J.L., Bronsveld P.M. Refinement of the Crystal Structure of Hexagonal Al_2CuLi . *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 293–298.
159. Lee C.S., Miller G.J. Experimental and Theoretical Studies of Elemental Site Preferences in Quasicrystalline Approximants (R-Phases) within the Li-Mg-Zn-Al System. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 338–345.
160. Zatorska G.M., Davydov V.M., Pavlyuk V.V., Prochwicz W., Marciniak B. New $\text{Zr}_{5-x}\text{Li}_{x+y}\text{Al}_3$ and $\text{Zr}_5\text{Zn}_x\text{Al}_{3-x}$ Ternary Compounds Derived from Mn_5Si_3 Structure Type. *Pol. J. Chem.* **2001**, 75, 1583–1586.

161. Czybulka A., Petersen A., Schuster H.U. Lithium-Platinmetall-Al(Ga,In)-Legierungen: Neue farbige ternäre intermetallische Phasen. *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 303–312.
162. Drews J., Eberz U., Schuster H.U. Optische Untersuchungen an farbigen intermetallischen Phasen. *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 271–278.
163. Lacroix Orio L., Tillard M., Belin C. Exploration of the lithium-aluminum-silver system. Crystal and electronic structure analysis of new phases $\text{Li}_{6.98}\text{Al}_{4.15}\text{Ag}_{0.87}$ and LiAlAg_2 . *Solid State Sci.* **2004**, 6, 1429–1437.
164. Pauly H., Weiss A., Witte H. The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases Li_2EX (E= Cu, Ag, Au; X= Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi). *Z. Metallkd.* **1968**, 59, 47–58.
165. Grin Y., Fedorchuk A.O. Effect of phase crystal structure on the construction of (Y,Sm)-Li-Ga phase diagrams, *Metall.*, 1992, 5, 197-200.
166. Теслюк М.Ю., Олексів Г.І. Тернарні фази Лавеса в системах Li-Cu-Zn, Li-Cu-Ga та Li-Cu-Ge. *Доп. АН УРСР.* **1965**, 1329–1331.
167. Tillard Charbonnel M.M., Belin C. Synthesis and Crystal Structure Determination of the New Intermetallic Phase $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 270–278.
168. Tillard Charbonnel M.M., Chouaibi N., Belin C., Lapasset J. Synthesis of the new ternary intermetallic phase $\text{Li}_{38}(\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x})_{101}$ $x \approx 0.663$, displaying a hexagonal superstructure. Structural approach in the subcell unit. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 347–359.
169. Tillard Charbonnel M.M., Chahine A., Belin C.H.E. A new intermetallic phase in the ternary system: Lithium-zinc-gallium, a hexagonal-type arrangement of extended icosahedral units. *Mater. Res. Bull.* **1993**, 28, 1285-1294.
170. Fedorchuk A.O., Prots Y.M., Schmidt M., Schnelle W., Burkhardt U., Schwarz U., Grin Y. Novel Derivatives of the CaIn_2 Type of Structure: $\text{Yb}_{1+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_4$ ($0 \leq x \leq 0.058$) and YLiGa_4 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, **629**, 2470–2478.
171. Tillard Charbonnel M.M., Chahine A., Belin C. Crystal structure of lithium cadmium gallium (58/16/128), $\text{Li}_{58}\text{Cd}_{16}\text{Ga}_{12}$. *Z. Kristallogr.* (1994) 209, 280

172. Fedorchuk A.O., Grin Y. Crystal structure of $Ce_{0.26}Li_{0.74}Ga_2$ and its analogs. *Inorg. Mater.* 1995, **31**, 120–121.
173. Заторська Г. Особливості взаємодії літію та цирконію з *p*-елементами III і IV груп. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. Львів. **2003**. 20 с.
174. Sun Z.M., Mao J.G., Pan D.C. Novel Corrugated In_9 Anionic Layer in $Li_2Y_5In_9$: Square Pyramidal In_5 Clusters Interconnected by Unusual Butterfly In_4 Clusters. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6545–6549.
175. Pöttgen R., Wu Z., Hoffmann R.D., Kotzyba G., Trill H., Senker J., Johrendt D., Mosel B.D., Eckert H. Intermetallic Lithium Compounds with Two- and Three-Dimensional Polyanions-Synthesis, Structure, and Lithium Mobility. *Heteroat. Chem.* **2002**, 13, 506–513.
176. Schuster H.U., Czybulka A., Last D. Darstellung und Struktur von $LiPd_2Tl$. *Z. Naturforsch.* **1990**, 45B, 1451–1452.
177. Pauly H., Weiss A., Witte H. Phasenbreite und Valenzelektronenkonzentration (VEK) in den ternären kubischen Zintlphasen vom $NaTl$ -Typ. *Z. Metallkd.* **1968**, 59, 554–558.
178. Baden W., Schmidt P.C., Weiss A. The Intermetallic System $LiCd_{1-x}Tl_x$. X-Ray Investigations and Measurements of the Knight Shift of ^{205}Tl and ^{113}Cd . *Phys. Status Solidi.* **1979**, 51A, 183–190.
179. Kockelmann W.A., Ruschewitz U. Novel Ternary Alkali Metal Silver Acetylides M^+AgC_2 ($M^+ = Li, Na, K, Rb, Cs$). *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3492-3495.
180. Offermanns J., Ruschewitz U., Kneip C. Syntheses and Crystal Structures of Novel Ternary Alkali Metal Gold Acetylides $M^{1+}AuC_2$ ($M^{1+} = Li, Na, K, Rb, Cs$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 649-654.
181. Лозова О.А., Заторська Г.М., Кеворков Д.Г., Павлюк В.В. Ізотермічні перетини діаграм стану систем $Li-V-\{Ge, Si\}$ при 570К. Український хімічний журнал. **2001**, 67(5), 27–29.

182. Pavlyuk V.V., Bodak O.I. Phase equilibria in ternary systems at 470 K. Metall. **1993**, 1, 170–172.
183. Effenberg G., Aldinger F., Bodak O.I., Lithium-Silicon-Zinc. Ternary Alloys. VCH. **1995**, 15, 253–254.
184. Kevorkov D.G., Pavlyuk V.V., Bodak O.I., X-ray Investigation of the Li-Ag-(Si,Ge) Systems at 470 K. Pol. J. Chem. **1997**, 71, 712–715.
185. Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Sobolev A.N. Crystal structure of $\text{Li}_{77-x}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{135-y}$ ($x=2,0$; $y=7,0$). Sov. Phys. Crystallogr. **1991**, 36, 494–496.
186. Döring W., Seelentag W., Buchholz W., Schuster H.U. Ternäre Alkalimetallverbindungen vom $\text{Mg}_{32}(\text{Zn,Al})_{49}$ -Typ mit Elementen der 4. Hauptgruppe. Z. Naturforsch. **1979**, 34B, 1715–1718.
187. Schuster H.U., Mewis A. Ternäre Phasen des Nickels mit Lithium und Silicium bzw. Germanium. Z. Naturforsch. **1969**, 24B, 1190.
188. Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Andrusyak R.I., Kotur B.Y., Pecharskii V.K., Bruskov V.A. Crystal structures of $\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$ and $\text{Sc}_{12.3}\text{Ni}_{40.7}\text{Ge}_{31}$ Sov. Phys. Crystallogr. **1990**, 35, 173–175.
189. Buchholz W., Schuster H.U. Intermetallische Phasen mit B35-Überstruktur und Verwandtschaftsbeziehung zu LiFe_6Ge_6 . Z. Anorg. Allg. Chem. **1981**, 482, 40–48.
190. Павлюк В.В., Печарський В.К., Бодак О.І., Брусков В.А. Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{7-y}\text{Si}_6$ ($x=0,40$; $y=1,63$). Доп. АН УРСР Сер. Б. **1989**, 1, 48–51.
191. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I., Pecharskii V.K. Crystal Structure of LiCu_3Si_2 Compound. Crystallogr. Rep. **1995**, 40, 161–162.
192. Schuster H. Die Kristallstrukturen von LiCu_2Si und LiCu_2Ge . Naturwissenschaften. **1965**, 52, 639.
193. Schuster H., Thiedemann D., Schönemann H. Ternäre Lithiumverbindungen vom Typ LiMe_2X und Li_2MeX ($\text{Me} = \text{Cu, Ag oder Au}$; $\text{X} = \text{Si, Ge oder Sn}$). Z. Anorg. Allg. Chem. **1969**, 370, 160–170.

194. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I., Pecharskii V.K. Crystal Structure of $\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Si}_5$ Compound. *Crystallogr. Rep.* **1995**, 40, 163–165.
195. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I., Pecharskii V.K. Crystal Structure of $\text{Li}_{119}\text{Cu}_{145}\text{Si}_{177}$ Compound *Crystallogr. Rep.* **1995**, 40, 171–172.
196. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I., Pecharskii V.K. Crystal Structure of $\text{Li}_{113}\text{Cu}_{54}\text{Si}_{57}$ Compound. *Crystallogr. Rep.* **1995**, 1, 168–170.
197. Slabon A., Budnyk S., Cuervo Reyes E., Wörle M., Mensing C., Nesper R. Copper silicides with the highest lithium content: Li_7CuSi_2 containing the 16-electron group $[\text{CuSi}_2]^{7-}$ and $\text{Li}_{7.3}\text{CuSi}_3$ with heterographene nets $^{2/\infty}[\text{CuSi}]^{3.3-}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11594–11596.
198. Schönemann H., Jacobs H., Schuster H.U. Zur Kenntnis des Li_2ZnSi , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 382, 40–48.
199. Schönemann H., Schuster H.U. Phasenanalytische Untersuchungen in den Dreistoffsystemen Lithium-Zink-Silizium und Lithium-Zink-Germanium. *Rev. Chim. Miner.* **1976**, 13, 32–40.
200. Baran V., Van Wüllen L., Fässler T.F. Substitution of lithium for magnesium, zinc, and aluminum in $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$: Crystal structures, thermodynamic properties, as well as ^6Li and ^7Li NMR spectroscopy of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{15-x}\text{M}_x\text{Si}_4$ (M= Mg, Zn, and Al). *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 6598-6609.
201. Czybulka A., Steinberg S., Schuster H.U. Darstellung und Struktur ternärer Silicide und Germanide des Lithiums mit den Seltenen Erden Y und Gd im Fe_2P -Typ. *Z. Naturforsch.* **1979**, 34B, 1057–1058.
202. Steinberg S., Schuster H.U. Ternäre Silicide des Lithiums mit Yttrium oder Neodym mit modifizierter U_3Si_2 -Struktur. *Z. Naturforsch.* **1979**, 34B, 1237–1239.
203. Dinges T., Hoffmann R.D., Pöttgen R. $\text{Li}_{13.7}\text{Rh}_8\text{Si}_{18.3}$ - A non-centrosymmetric variant of the R-phase structure. *Z. Naturforsch.* **2010**, 65B, 537–542.
204. Bailey M.S., Li Q., Lobkovskii E.B., Hinks D.G., Mitchell J.F. The Heusler phases LiRh_2Si and LiRh_2Ge : Synthesis, structure and properties. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 30–36.

205. Dinges T., Rodewald U.C., Matar S.F., Eckert H., Pöttgen R. New ternary silicide LiRh_2Si_2 - Structure and bonding peculiarities. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1894–1903.
206. Dinges T., Pöttgen R. Synthesis and structure of $\text{Li}_{4.82(2)}\text{Pd}_{2.90(2)}\text{Si}_{2.28(2)}$. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2010**, 225, 412–417.
207. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I., Pecharskii V.K. Crystal Structure of $\text{Li}_{13}\text{Pd}_{12}\text{Si}_{12}$ Compound. *Crystallogr. Rep.* **1995**, 40, 146–147.
208. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Crystal Structure of LiPdSi_3 . *Crystallogr.* **1995**, 1, 160.
209. Павлюк В., Дмитрів Г. Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{13}\text{Pd}_{15}\text{Si}_{12}$. *Вісн. Львів. держ. унів., Сер. хім.* **1991**, 31, 3-4.
210. Lacroix Orio L., Tillard M., Belin C. Synthesis, crystal and electronic structure of $\text{Li}_{13}\text{Ag}_5\text{Si}_6$, a potential anode for Li-ion batteries. *Solid State Sci.* **2008**, 10, 5–11.
211. Slabon A., Budnyk S., Cuervo Reyes E., Wörle M., Verel R., Nesper R. Crystal and electronic structure of the lithium-rich silver silicide $\text{Li}_{12}\text{Ag}_{1-x}\text{Si}_4$ ($x=0.15$). *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16528–16531.
212. Schuster H.U., Seelentag W. Neue ternäre Silizide des Lithiums mit 1B-Elementen. *Z. Naturforsch. B.* **1975**, 30, 804.
213. Merlo F., Palenzona A., Pani M., Dhar S.K., Kulkarni R. Structural and magnetic properties of the new $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$ compounds (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm). *J. Alloys Compd.* **2005**, 394, 101–106.
214. Стецьків А. Взаємодія компонентів у потрійній системі La-Li-Si при 400°C . *Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім.* **2017**, 58, 21-26.
215. Langer T., Dupke S., Eckert H., Matar S.F., Winter M., Pöttgen R. ^7Li and ^{29}Si solid state NMR and chemical bonding of $\text{La}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$. *Solid State Sci.* **2012**, 14, 367-374
216. Pyon S., Ovidiu Garlea V., Kodama K., Shamoto S.I., Kudo K., Matsumura J.I., Ishii H., Matsuo G., Nohara M., Hojo H., Oka K., Azuma M. Superconductivity in noncentrosymmetric iridium silicide Li_2IrSi_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **2014**, 83, 093706.

217. Hirai D., Kawakami R., Magdysyuk O.V., Dinnebier R.E., Yaresko A., Takagi H. Superconductivity at 3.7 K in ternary silicide Li_2IrSi_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **2014**, 83, 103703, 1-4.
218. Dinges T., Hoffmann R.D., Van Wüllen L., Henry P.F., Eckert H., Pöttgen R. Structure and lithium mobility of $\text{Li}_4\text{Pt}_3\text{Si}$. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, 15, 237–243.
219. Лозова О.А., Заторська Г.М., Кеворков Д.Г. Павлюк В.В. Ізотермічні перетини діаграм стану систем $\text{Li-V-}\{\text{Ge, Si}\}$ при 570К. Український хімічний журнал. **2001**, 67(5), 27–29.
220. Effenberg G., Aldinger F., Bodak O.I., Germanium-Lithium-Zinc, Ternary Alloys, VCH. **1995**, 15, 22–25.
221. Zatorska G.M., Pavlyuk V.V., Davydov V.M. Phase equilibria and crystal structures of the compounds in the Zr-Li-(Ge,Pb) systems at 470 K. *J. Alloys Compd.* **2004**, 367, 80–84.
222. Stetskiv A.O., Pavlyuk V.V., Rozdzyńska Kielbik B. The isothermal section of the phase diagram of Li-La-Ge ternary system at 400 °C. *Intermetallics.* **2013**, 43, 29–37.
223. Павлюк В.В., Бодак О.І. Кристалічна структура сполуки Li_2MnGe . Доп. АН УРСР. **1991**, 12, 69–71.
224. Welk E., Schuster H.U. LiFe_6Ge_5 und LiFe_6Ge_4 Zwei Phasen mit enger Strukturbeziehung zu der Verbindung LiFe_6Ge_6 . *Z. Naturforsch.* **1977**, 32, 749–752.
225. Cenzual K., Gelato L.M., Penzo M., Parthé E. Overlooked trigonal symmetry in structures reported with monoclinic centred Bravais lattices; trigonal description of Li_8Pb_3 , PtTe , Pt_3Te_4 , Pt_2Te_3 , LiFe_6Ge_4 , LiFe_6Ge_5 , $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$ and $\text{La}_{3.266}\text{Mn}_{1.1}\text{S}_6$. *Z. Kristallogr.* **1990**, 193, 217–242.
226. Welk E., Schuster H.U. Zur Kenntnis der Phase LiFe_6Ge_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 193–197.
227. Mewis A., Schuster H.U. Die Struktur der Phasen LiCo_2Ge und LiNi_2Sn . *Z. Naturforsch.* **1971**, 26B, 62.

228. Buchholz W., Schuster H.U. Die Verbindungen $MgFe_6Ge_6$ und $LiCo_6Ge_6Z$. *Naturforsch.* **1978**, 33B, 877–880.
229. Теслюк М.Ю., Олексів Г.І. Тернарні фази Лавеса в системах Li-Cu-Zn, Li-Cu-Ga та Li-Cu-Ge. *Доп. АН УРСР.* **1965**, 1329–1331.
230. Schuster H. Die Kristallstrukturen von $LiCu_2Si$ und $LiCu_2Ge$. *Naturwissenschaften.* **1965**, 52, 639.
231. Schuster H., Thiedemann D., Schönemann H. Ternäre Lithiumverbindungen vom Typ $LiMe_2X$ und Li_2MeX (Me= Cu, Ag oder Au; X= Si, Ge oder Sn). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 370, 160–170.
232. Олексів Г.І., Крип'якевич П.І. Нові сполуки в системі Li-Cu-Ge. *Вісн. Львів. держ. унів., Сер. хім.* **1967**, 9, 25–28.
233. Pavlyuk V.V., Bodak O.I. Crystal structure of $Li_5Cu_2Ge_2$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1992**, 37, 578–549.
234. Hellenbrandt M., Schuster H.U. Differentialthermoanalytische Untersuchungen im Dreistoffsystem Lithium-Kupfer-Germanium. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 36-42.
235. Stegmaier S., Fässler T.F. Lithium-stuffed diamond polytype Zn-Tt structures (Tt= Sn, Ge): The two lithium-zinc-tetrelides $Li_3Zn_2Sn_4$ and Li_2ZnGe_3 *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2809–2816.
236. Schönemann H., Schuster H.U. Phasenanalytische Untersuchungen in den Dreistoffsystemen Lithium-Zink-Silizium und Lithium-Zink-Germanium. *Rev. Chim. Miner.* **1976**, 13, 32–40.
237. Sportouch S., Belin C., Tillard Charbonnel M.M., Rovira M.C., Canadell E. Crystal and electronic structure of the ternary phase $LiZnGe$. *New J. Chem.* **1995**, 19, 243–251.
238. Schönemann H., Schuster H.U. $Li_{1.25}ZnGe$ und $LiCu_{0.93}As$ - zwei isotype Phasen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 87–94.
239. Cullmann H.O., Schuster H.U. Kinetik und Mechanismus der α/β -Umwandlung von Li_2ZnGe . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 537, 7–16.

240. Cullmann H.O., Hinterkeuser H.W., Schuster H.U. Struktur- und Phasenübergangsuntersuchungen an β - Li_2ZnGe . *Z. Naturforsch.* **1981**, 36B, 917–921.
241. Schuster H.U. Ternäre Lithiumverbindungen vom Typ Li_2MeGe (Me= Zn, Cd, Hg). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 370, 149–159.
242. Cullmann H.O., Schuster H.U. Differenzthermoanalytische Untersuchungen im Dreistoffsystem Lithium-Zink-Germanium. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 133–139.
243. Stegmaier S., Fässler T.F. Lithium-stuffed diamond polytype Zn-Tt structures (Tt= Sn, Ge): The two lithium-zinc-tetrelides $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{Sn}_4$ and Li_2ZnGe_3 *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2809–2816.
244. Lacroix Orio L., Tillard M., Belin C. Synthesis, crystal and electronic structure of $\text{Li}_8\text{Zn}_2\text{Ge}_3$, a compound displaying an open layered anionic network. *Solid State Sci.* **2006**, 8, 208–215.
245. Павлюк В.В., Бодак О.І., Заводнік В.Е. Кристалічна структура сполук R_4LiGe_4 (R= Y, Gd, Er, Tm, Lu). *Доп. АН УРСР, Сер. Б.* **1990**, 12, 29–31.
246. Czybulka A., Steinberg S., Schuster H.U. Darstellung und Struktur ternärer Silizide und Germanide des Lithiums mit den Seltenen Erden Y und Gd im Fe_2P -Typ. *Z. Naturforsch.* **1979**, 34B, 1057–1058.
247. Pavlyuk V.V., Pecharskii V.K., Bodak O.I. Crystal structure of $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ge}_{2.3}$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1989**, 34, 179–181.
248. Kistrup C.J., Schuster H.U. Neue ternäre Phasen von Platinmetallen mit Lithium und Elementen der 4. Hauptgruppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 113–120.
249. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Crystal structure of LiAg_2Ge compounds. *Inorg. Mater.* **1993**, 29, 831–832.
250. Henze A., Hlukhyy V.H., Fässler T.F. Fully and partially Li-stuffed diamond polytypes with Ag-Ge structures: Li_2AgGe and $\text{Li}_{2.53}\text{AgGe}_2$. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1152–1158.

251. Henze A., Fässler T.F. Switching the structure type upon Ag substitution: Synthesis and crystal as well as electronic structures of $\text{Li}_{12}\text{AgGe}_4$. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 822-827.
252. Stetskiv A.O., Misztal R., Pavlyuk V.V. Crystal and electronic structures of $\text{La}_2\text{LiGe}_{6-x}$ ($x=0.21$) and $\text{La}_2\text{LiGe}_4\text{Si}_2$. *Acta Crystallogr.* **2012**, 68C, i60–i64.
253. Freccero R., Solokha P., De Negri S., Saccone A., Grin Y., Wagner F.R. Polar-covalent bonding beyond the Zintl picture in intermetallic rare-earth germanides. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 6600-6612.
254. Павлюк В.В., Печарський В.К., Бодак О.І. Кристалічна структура сполук RLiGe_2 ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$). *Доп. АН УРСР. Сер. А.* **1986**, 7, 76–80.
255. Bobev S., You T.S., Suen N.T. Synthesis, structure, chemical bonding, and magnetism of the series RELiGe_2 ($\text{RE}=\text{La-Nd, Sm, Eu}$). *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 620–628.
256. Guo S.P., You T.S., Bobev S. Closely related rare-earth metal germanides $\text{RE}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ and $\text{RE}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$ ($\text{RE}=\text{La-Nd, Sm}$): Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3119–3129.
257. Jung Y., Nam G., Jeon J., Kim Y., You T.S. Crystal structure and chemical bonding of novel Li-containing polar intermetallic compound $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$. *J. Solid State Chem.* **2012**, 196, 543–549.
258. Fornasini M.L., Palenzona A., Pani M. Crystal chemical features of ternary phases in the R-Li-Ge ($R=\text{rare earth element}$) systems. *Intermetallics* **2012**, 31, 114–119.
259. Guo S.P., You T.S., Juang Y.H., Bobev S. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties of $\text{RE}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ and $\text{RE}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ ($\text{RE}=\text{La-Nd, Sm}$): New members of the $[\text{REGe}_2]_n[\text{RELi}_2\text{Ge}]_m$ homologous series. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6821–6829.
260. Nam G., Jeon J., Kim Y., Kang S.K., Ahn K., You T.S. Combined effect of chemical pressure and valence electron concentration through the electron-deficient Li substitution on the R_4LiGe_4 ($R=\text{La, Ce, Pr, and Sm}$) system. *J. Solid State Chem.* **2013**, 205, 10–20.

261. Павлюк В.В., Печарський В.К., Бодак О.І. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Ce-Li-{Si, Ge} при 470 К. Доп. АН УРСР. Сер. Б. **1989**, 2, 51–54.
262. Stetskiv A.O., Kordan V., Tarasiuk I.I., Zelinska O.Y., Pavlyuk V.V. Structural peculiarities and electrochemical properties of R_5M_3 (R= La, Gd; M= Ge, Sn) doped by lithium. Chem. Met. Alloys. **2014**, 7, 106–111.
263. Nam G., Jo H., Ok K.M., Kim J., You T.S. Crystal structure, ^7Li NMR, and structural relationship of two rare-earth metal richer polar intermetallics: $\text{La}_{15}\text{Ge}_9\text{Li}_{1.50(16)}$ and La_7Ge_3 . Bull. Korean Chem. Soc. **2016**, 37, 1344-1353.
264. Azarska O., Pavlyuk V.V. The Li-Ti-(Sn,Pb) ternary systems at 470 K. Abstr. 10th Int. Conf. Crystal Chem. Internet. Compd. **2007**, 42.
265. Azarska O., Pavlyuk V.V. Interaction of the Components in Li-V-Sn System at 470 K. Pol. J. Chem. **2003**, 77, 1027–1031.
266. Anani A.A., Crouch Baker S., Huggins R.A., Investigation of a Ternary Lithium Alloy Mixed-Conducting Matrix Electrode at Ambient Temperature. J. Electrochem. Soc. **1988**, 135, 2103–2105.
267. Azarska O., Pavlyuk V.V. Cubic LiV_2Sn and trigonal $\text{Li}_{11}\text{V}_3\text{Sn}_4$: the first ternary compounds in the Li-V-Sn system. J. Alloys Compd. **2003**, 361, 125–129.
268. Mazet T., Ihou Mouko H., Maréché J.F., Malaman B. Magnetic properties and ^{119}Sn hyperfine interaction parameters of LiMn_6Sn_6 . Eur. Phys. J. B **2006**, 51, 173–180.
269. Крип'якевич П.І., Олексів Г.І. Кристалічна структура сполуки LiCu_2Sn . Доп. АН УРСР. Сер. А. **1970**, 63–65.
270. Fürtauer S., Effenberger H.S., Flandorfer H. CuLi_2Sn and Cu_2LiSn : Characterization by single crystal XRD and structural discussion towards new anode materials for Li-ion batteries. J. Solid State Chem. **2014**, 220, 198–205.
271. Winter F., Dupke S., Eckert H., Rodewald U.C., Pöttgen R. Lithium mobility in the stannides Li_2CuSn_2 and Li_2AgSn_2 . Z. Anorg. Allg. Chem. **2013**, 639, 2790–2795.

272. Schirmer N., Winter F., Matar S.F., Balducci A., Pöttgen R. Electronic structure, chemical bonding and electrochemical characterization of Li_2CuSn_2 and Li_2AgSn_2 . *Z. Naturforsch.* **2014**, 69 B, 1010–1020.
273. Fürtauer S., Effenberger H.S., Flandorfer H. The tin-rich copper lithium stannides: $\text{Li}_3\text{Cu}_6\text{Sn}_4$ and Li_2CuSn_2 . *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2015**, 230, 97-105.
274. Katscher H., Hahn H. Über Chalkogenidhalogenide des dreiwertigen Chroms. *Naturwissenschaften.* **1966**, 53, 361.
275. Pobitschka W., Schuster H.U. Zur Kenntnis intermetallischer Phasen des Lithiums mit Zink (bzw. Cadmium, Indium) sowie Zinn oder Blei. *Z. Naturforsch.* **1978**, 33B, 115–117.
276. Steinberg S., Schuster H.U. YLiSn - eine ternäre Verbindung mit verzerrtem Li-Sn-Wurtzitgerüst. *Z. Naturforsch.* **1979**, 34B, 1165–1166.
277. Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A., Pavlyuk V. Lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 (R= Y and Gd) alloys. *Intermetallics.* **2016**, 70, 53-60.
278. Balinska A., Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V. Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr_5Sn_3 . *J. Solid State Electrochem.* **2015**, 19, 2481-2499.
279. Wu Z., Hoffmann R.D., Pöttgen R. Synthesis and Structure of the Intermetallic Lithium Stannides LiT_3Sn_4 (T= Ru, Rh, Ir) with Ordered PdGa_5 Type Structure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1484–1488.
280. Dinges T., Pöttgen R. Synthesis and structure of $\text{Li}_8\text{Rh}_7\text{Sn}_8$ and $\text{Li}_{1.23}\text{Rh}_{1.77}\text{Sn}$. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2010**, 225, 405–411.
281. Sreeraj P., Johrendt D., Müller H., Hoffmann R.D., Wu Z., Pöttgen R. The Stannide LiRh_3Sn_5 - Synthesis, Structure, and Chemical Bonding. *Z. Naturforsch.* **2005**, 60, 933–939.
282. Sreeraj P., Kurowski D., Hoffmann R.D., Wu Z., Pöttgen R. Ternary lithium stannides $\text{Li}_x\text{T}_3\text{Sn}_{7-x}$ (T= Rh, Ir). *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3420–3425.

283. Sreeraj P., Hoffmann R.D., Wu Z., Pöttgen R., Häussermann U. Structure and Bonding of $\text{Li}_{1.42(5)}\text{Pd}_2\text{Sn}_{5.58(5)}$: A Lithium Intercalated Palladium Stannide. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 911–915.
284. Wu Z., Hoffmann R.D., Johrendt D., Mosel B.D., Eckert H., Pöttgen R. Electronic structure, physical properties and ionic mobility of LiAg_2Sn . *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2561–2565.
285. Rönnebro E., Yin J., Kitano A., Wada M., Tanase S., Sakai T. Structural analysis by synchrotron XRD of a $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ nanocomposite electrode for advanced Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1738–A1744.
286. Lupu C., Downie C., Guloy A.M., Albright T.A., Mao J.G. $\text{Li}_{17}\text{Ag}_3\text{Sn}_6$: A Polar Intermetallic π -System with Carbonate-like $[\text{AgSn}_3]^{11-}$ Anions and Trefoil Aromatic $[\text{Ag}_2\text{Sn}_3]^{6-}$ Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4386–4397.
287. Makongo J.P.A., Suen N.T., Guo S., Saha S., Greene R., Paglione J., Bobev S. The RELi_xSn_2 (RE= La-Nd, Sm, and Gd; $0 \leq x < 1$) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities. *J. Solid State Chem.* **2014**, 211, 95–105.
288. Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Pecharskii V.K., Skolozdra R.V., Gladyshevskii E.I. New ternary stannides of rare-earth metals and lithium. *Inorg. Mater.* **1989**, 25, 962–965.
289. Suen N.T., Guo S.P., Hoos J., Bobev S. Intricate Li-Sn disorder in rare-earth metal-lithium stannides. Crystal chemistry of $\text{R}_3\text{Li}_{4-x}\text{Sn}_{4+x}$ (R= La-Nd, Sm; $x < 0.3$) and $\text{Eu}_7\text{Li}_{8-x}\text{Sn}_{10+x}$ ($x \approx 2.0$). *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 5632–5641.
290. Sreeraj P., Wiemhöfer H.D., Hoffmann R.D., Skowronek R., Kirfel A., Pöttgen R. Neutron diffraction and electrochemical studies on LiIrSn_4 . *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 355–361.
291. Hoffmann R.D., Wu Z., Pöttgen R. Fluorite-Related Phases in the System Li-Pt-Sn: Synthesis and Structures of Li_2PtSn , $\text{Li}_3\text{Pt}_2\text{Sn}_3$, $\text{Li}_{2.27}\text{Pt}_2\text{Sn}_{3.73}$ and $\text{Li}_{2.43}\text{Pt}_2\text{Sn}_{3.57}$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 18, 3425–3431.

292. Hoffmann R.D., Johrendt D., Wu Z., Pöttgen R. The stannides LiAuSn and LiAu₃Sn₄: synthesis, structure and chemical bonding. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 676–680.
293. Wu Z., Mosel B.D., Eckert H., Hoffmann R.D., Pöttgen R. Structure and Lithium Dynamics of Li₂AuSn₂ - A Ternary Stannide with Condensed AuSn_{4/2} Tetrahedra. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1558–1564.
294. Азарська О., Павлюк В. Взаємодія компонентів в системах Li-V-Pb та Li-Ti-Pb при 470 К. *Вісн. Львів. держ. унів., Сер. хім.* **2008**, 49, 26–32.
295. Kuriyama K., Yahagi M., Iwamura K. X-Ray Analysis of Li₂CdPb Compound. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1973**, 12, 743–744.
296. Азарська О., Павлюк В. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах Li-V-Sb та Li-V-Bi. *Вісн. Львів. держ. унів., Сер. хім.* **2006**, 47, 18–24.
297. Adam A., Schuster H.U. Ternäre Intermetallische Phasen des Lithiums mit Elementen der 4. Neben- und 5. Hauptgruppe mit statistischer Metallverteilung im "Kationen"-Tellgitter. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 33–39.
298. Азарська О., Павлюк В. Кристалічна структура Ti_{2-y}Li_{y+z}Sb_{1-x} (x= 0.07, y= 0.29, z= 0.40). *Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім.* **2004**, 44, 37-40.
299. Achenbach G.D., Schuster H.U. Ternäre Verbindungen des Lithiums und Natriums mit Mangan und Elementen der 5. Hauptgruppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 9–17.
300. Villevieille C., Fraisse B., Womes M., Jumas J.C., Monconduit L. A new ternary Li₄FeSb₂ structure formed upon discharge of the FeSb₂/Li cell. *J. Power Sources.* **2009**, 189, 324–330.
301. Matsuno S., Nakayama M., Wakihara M. Anode Material of CoMnSb for Rechargeable Li-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, A61–A65.
302. Beutl A., Effenberger H.S., Flandorfer H. The ternary phases CuLi_{2-x}Sb, Cu_{2-x}Li_{1+x}Sb, and Cu_{2-x}Li_{1-x}Sb and their structural relations to binary alloys in the systems Cu-Sb and Li-Sb. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2017**, 232, 735-749.

303. Beutl A., Effenberger H.S., Flandorfer H. The ternary phases $\text{Cu}_{1.5-x}\text{Li}_{1+x}\text{Sb}$ and $\text{Cu}_{4+x}\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_2$, and their structural relations. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2018**, 233, 285-294.
304. Schroeder G., Schuster H.U. Röntgenographische Untersuchungen im System Lithium-Zink-Antimon. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 217–220.
305. Schroeder G., Schuster H.U. LiZnSb , eine weitere ternäre Phase mit Wurtzitgerüst. *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 978–979.
306. Grund I., Schuster H.U., Müller P. Ternäre Verbindungen von Lithium mit Yttrium, Lanthan bzw. Neodym und 5b-Elementen im "aufgefüllten" CaAl_2Si_2 -Typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 151–158.
307. Winter M., Dupke S., Eckert H., Pöttgen R. Structure and solid-state NMR spectroscopy of the ternary pnictides Li_3LaX_2 (X= P, As, Sb, Bi). *Monatsh. Chem.* **2014**, 145, 1381–1387.
308. Schuster H.U., Dietsch W. Eine neue ternäre Phase im System Li-Au-Sb. *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 133.
309. Лозова О.А., Кеворков Д.Г., Павлюк В.В. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-Ti-Bi при 470 К. *Укр. хім. журн.* **2000**, 66, 23–24.
310. Tiburtius C., Schuster H.U. LiBeSb und LiZnBi , ternäre Verbindungen mit Wurtzitgerüst. *Z. Naturforsch.* **1978**, 33B, 35–38.
311. Pan D.C., Sun Z.M., Mao J.G. Synthesis and crystal structures of La_3MgBi_5 and LaLiBi_2 . *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1016–1021.
312. Павлюк В.В., Бодак О.І., Дмирів Г.С. Взаємодія компонентів в системах Li-{Mg,Al}-Si. *Укр. хім. журн.* **1992**, 58(9), 735–737.
313. Павлюк В.В., Дмирів Г.С., Бодак О.І. Фазові рівноваги в системі Li-Al-Ge при 470 К. *Доп. АН України.* **1993**, 8, 84–86.
314. Павлюк В.В., Дмирів Г.С., Бодак О.І. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-Al-Sn при 470 К. *Доп. АН України.* **1993**, 7, 73–75.
315. Higashi I. The crystal structure of LiAlB_{14} . *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 317–323.

316. Eckerlin P., Maak I., Rabenau A. Über Mischkristallbildung in den Systemen $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ - $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ und LiAl-LiGa. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 143–146.
317. Hillebrecht H., Vojteer N., Sagawe V., Hofmann K., Albert B. Synthesis and characterization of Li-containing boron carbide $r\text{-Li}_x\text{B}_{13}\text{C}_2$, $x \approx 1$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 645, 362-369.
318. Vojteer N., Hillebrecht H. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ and $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$: Colorless boron-rich boride carbides of lithium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 165-168.
319. Fogg A.M., Meldrum J., Darling G.R., Claridge J.B., Rosseinsky M.J. Chemical Control of Electronic Structure and Superconductivity in Layered Borides and Borocarbides: Understanding the Absence of Superconductivity in Li_xBC . *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10043-10053.
320. Wörle M., Nesper R., Mair G., Schwarz M.R., Von Schnering H.G. LiBC - ein vollständig interkalierter Heterographit. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1153-1159.
321. Langer T., Dupke S., Dippel A.C., Winter M., Eckert H., Pöttgen R. LiBC - Synthesis, electrochemical and solid-state NMR investigations. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2012**, 67, 1212-1220.
322. Vojteer N., Schroeder M., Röhr C., Hillebrecht H. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Si}_2$: The First Ternary Compound in the System Li/B/Si: Synthesis, Crystal Structure, Hardness, Spectroscopic Investigations, and Electronic Structure. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7331-7342.
323. Zeilinger M., Van Wüllen L., Benson D.E., Kranak V.F., Konar S., Fässler T.F., Häussermann U. LiBSi_2 : A tetrahedral semiconductor framework from boron and silicon atoms bearing lithium atoms in the channels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5978-5982.
324. Spina L., Jia Y.Z., Ducourant B., Tillard M., Belin C. Compositional and structural variations in the ternary system Li-Al-Si. *Z. Kristallogr.* **2003**, 218, 740–746.

325. Kevorkov D., Gröbner J., Schmid Fetzner R. The Al-Li-Si System 1. A New Structure Type $\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$ and the Ternary Solid-State Phase Equilibria. *J. Solid State Chem.* **2001**, 156, 500–505.
326. Nowotny H., Holub F. Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flusspatphasen. *Monatsh. Chem.* **1960**, 91, 877–887.
327. Spina L., Tillard M., Belin C. $\text{Li}_{15}\text{Al}_3\text{Si}_6$ ($\text{Li}_{14.6}\text{Al}_{3.4}\text{Si}_6$), a compound displaying a heterographite-like anionic framework. *Acta Crystallogr.* **2003**, 59C, i9–i10.
328. Pavlyuk V.V., Bodak O.I. Crystal structure of compounds $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{12}\text{Al}_3\text{Si}_4$. *Inorg. Mater.* **1992**, 28, 768–770.
329. Blessing J. Synthese und Untersuchungen ternärer Phasen des Lithium mit Elementen der 3 und 4 Hauptgruppe Diss. Dokt. Mathem.-naturwiss. Fak. Univ. Köln. **1978**. 167.
330. Schuster H.U., Hinterkeuser H.W., Will G. Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Phasen LiAlSi und LiAlGe . *Z. Naturforsch.* **1976**, 31B, 1540–1541.
331. Spina L., Tillard M., Belin C.H.E. $\text{Li}_{15}\text{Al}_3\text{Si}_6$ ($\text{Li}_{14.6}\text{Al}_{3.4}\text{Si}_6$), a compound displaying a heterographite-like anionic framework. *Acta Crystallogr. C.* **2003**, 59, i9-i10.
332. Zeilinger M., Baran V.V., Van Wüllen L., Häussermann U., Fässler T.F. Stabilizing the phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ through lithium-aluminum substitution in $\text{Li}_{15-x}\text{Al}_x\text{Si}_4$ ($0.4 < x < 0.8$) - single crystal X-ray structure determination of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{14.37}\text{Al}_{0.63}\text{Si}_4$. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4113-4121.
333. Bockelmann W., Schuster H.U. Kristallchemische Aspekte ternärer Phasen des Lithiums mit 3B- und 4B-Elementen in elektrovalenter und nicht elektrovalenter Zusammensetzung. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 241–250.
334. Tillard M., Belin C.H.E., Spina L., Jia Y.Z. Two cubic polymorphs of AlGeLi . *Acta Crystallogr. C.* **2005**, 61, i51-i53.

335. Spina L., Tillard M., Belin C. Crystal structure of the intermetallic compound lithium aluminum germanium, $\text{Li}_{16}\text{Al}_4\text{Ge}_7$. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 453–454.
336. Bockelmann W., Schuster H.U. Ternäre Phasen im Dreistoffsystem Lithium-Gallium-Germanium. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 233–240.
337. Blase W., Cordier G., Kniep R. Phasenbeziehungen im System LiGa-Sn und die Kristallstrukturen der intermediären Phasen LiGaSn und $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1161–1166
338. Tambornino F., Sappl J., Pultar F., Cong T.M., Hübner S., Giftthaler T., Hoch C. Electrocrystallization: A synthetic method for intermetallic phases with polar metal-metal bonding. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 11551-11559.
339. Besenhard J.O. *Handbook of Battery Materials*. Wiley, **2008**. 648.
340. Kraus W., Nolze G. *Powder Cell for Windows*. Berlin, **1999**.
341. King G., Schwarzenbach D. In *Latcon. Xtal 3.7 System*. (Eds.: Hall S. R., Boulay du D. J., Olthof-Hazekamp R.). University of Western Australia, Perth, **2000**.
342. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR-90, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367–370.
343. Louër D., Boulton A. Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm. *Z. Kristallogr.* **2007**, 23, 225–230.
344. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65–71.
345. 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**, 127.
346. CrysAlisRed, Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England, **2006**.
347. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**.

348. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica*. **2008**, 64A, 112–122.
349. Brandenburg K. DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. **2006**.
350. Andersen O.K. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*. **1975**, 12, 3060–3083.
351. Andersen O.K., Jepsen O. Explicit, first-principles tight-binding theory. *Phys. Rev. B*. **1984**, 53, 2571–2574.
352. Andersen O.K., Pawłowska Z., Jepsen O. Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tightbindingrepresentation: compact orbitals and charge density in Si. *Phys. Rev. B*. **1986**, 34, 5253–5269.
353. Barth U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1972**, 5, 1629–1642.
354. Eck B. wxDragon 1.6.6, Aachen, 1994-2010, <http://www.ssc.rwth-aachen.de>, Accessed Apr 7, **2013**
355. Hunt R.W.G., Pointer M.R. *Measuring Colour*. Wiley, **2011**. 496.
356. Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Polymorphism of LiAg. *Solid State Sci.* **2010**, 12, 274–280.
357. Dmytriv G.S., Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Phase transition in the LiAg binary compound. XVth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Szklarska Poręba (Poland). **2009**, 23.
358. Brown A. The Crystal Structures of ThPb₃, UPb₃, ThPb and UPb. *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 856–860.
359. Freeth W.E., Raynor G.V. The Constitution of the System Ag-Li. *J. Inst. Met.* **1953-1954**, 82, 569–574.
360. Галапац Н., Тарасюк І., Дмитрів Г., Павлюк В. Поліморфізм бінарної сполуки Li₃Sb. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* **2012**, 53, 133–139.
361. Pavlyuk V., Sozanskyi M., Dmytriv G., Indris S., Ehrenberg H. Amendment of the Li-Bi Phase Diagram Crystal and Electronic Structure of Li₂Bi. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2015**, 36, 544–553.

362. Hiratani M., Ito Y., Miyauchi K., Kudo T. Thin Film Formation of Li-Bi Alloy and Identification of a New Intermetallic Compound. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 1739–1746
363. Grube G., Vosskühler H., Schlecht H. Electrical Conductivity and Phase Diagrams of Binary Alloys. 12. The Bi-Li System, *Z. Elektrochem.* **1934**, 40, 270–274
364. Zatorska G.M., Dmytriv G.S., Pavlyuk V.V., Davydov V.M., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystallographic investigation of the ternary compounds in the Zr-Li-Si system. *J. Light Metals.* **2002**, 2, 77–80.
365. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. Interaction of components in the Li-Cu-Al system. 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Dresden (Germany), **2008**, 128.
366. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. New compounds in the Li-Cu-Al system. XIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ustronie Slaskie (Poland). **2007**, 29.
367. Дмитрів Г., Созанський М., Павлюк В., Тарасюк І., Еренберг Г. Система Li–Cu–Bi. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* **2015**, 56, 40–45.
368. Созанський М., Дмитрів Г., Павлюк В. Система Li–Cu–Bi при 200°C. XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів. **2013**, Н57.
369. Копоть С., Дмитрів Г., Павлюк В., Тарасюк І., Еренберг Г., Паулі Г. Взаємодія компонентів у системі Li–Ag–Al. XII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2009”, Львів. **2009**, Н81.
370. Дмитрів Г., Тарасюк І., Павлюк В. Система Li–Ag–Ga. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* **2014**, 55, 29–36.
371. Gunnaes A.E., Olsen A., Zgierski P.T., Klewe B., Karlsen O.B., Aasen A. Crystal structure determination of Ag₂Ga by single crystal X-ray diffraction. *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 639–644
372. Dmytriv G.S., Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Ehrenberg H., Pauly H. Zintl Phases and compounds with related structures in the Li-{Ag,Au}-In systems. XIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv. **2006**, 30.

373. Campbell A.N., Wagemann R., Ferguson R.B. The silver-indium system: thermal analysis, photomicrography, electron microprobe, and X-ray powder diffraction results. *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 1703–1715
374. Тарасюк І., Дмитрів Г., Павлюк В., Паулі Г., Еренберг Г. Взаємодія компонентів у потрійній системі Li-Ag-Sn. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* **2010**, 51, 10–17.
375. Тарасюк І., Дмитрів Г., Павлюк В., Паулі Г., Еренберг Г. Взаємодія компонентів у потрійній системі Li-Ag-Sb. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* **2008**, 49, 58–63.
376. Milashius V., Pavlyuk V., Dmytriv G., Ehrenberg H. Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, 5, 853–864.
377. Мілашюс В., Дмитрів Г., Тарасюк І., Павлюк В. Структурні дослідження фаз системи Li-B-C. XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів. **2013**, Н85.
378. Dmytriv G.S., Prystavskij T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K. *Prace Naukowe WSP. Chemia.* **1999**, 3, 71–76
379. Dmytriv G.S., Prystavskij T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K. Vth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Zloty Potok k/Czestochowy (Poland). **1999**, 26.
380. Woolley J.C., Smith B.A. Solid Solution in A(III)B(V) Compounds. *Proc. Phys. Soc.* **1958**, 72, 214.
381. 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**, 178(9), 2825–2831.
382. Dmytriv G., Pauly H., Ehrenberg H., Pavlyuk V., Fuess H. Preliminary results for the quasibinary Zintl phase cut $\text{Li}_x(\text{Ag}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}$. 14th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Linz (Austria). **2003**, POII-05.

383. Dmytriv G., Pauly H., Ehrenberg H. Solid solutions with NaTl structure in the Li-Ag-In and Li-Zn-Al systems. Xth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv. **2004**, 76.
384. T.S. Huang, J.O. Brittain. Defect structure and mechanical behavior of β -LiIn. Mater. Sci. Eng. **1987**, 93, 83–92.
385. H. Pauly, A. Weiss, H. Witte. Phasenbreite und Valenzelektronenkonzentration (VEK) in den ternären kubischen Zintlphasen vom NaTl-Typ. Z. Metallk. **1968**, 59, 554–558.
386. H. Ehrenberg, H. Pauly, T. Hansen, J.-C. Jaud, H. Fuess Phase transition from the cubic Zintl phase LiIn into a tetragonal structure at low temperature J. Solid State Chem. **2002**, 167, 1–6.
387. Dmytriv G.S., Pavlyuk V.V., Pauly H., Eckert J., Ehrenberg H. New real ternary and pseudoternary phases in the Li-Au-In-system. J. Solid State Chem. **2011**, 184, 1328–1332
388. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Pauly H., Ehrenberg H., Marciniak B., Prochwicz W., Schroeder G. Li-Zn-{Al,Sn} Zintl Phase alloys for the anode materials of lithium batteries. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. **2007**, 48, 172–178.
389. Chumak I., Dmytriv G., Pavlyuk V., Oswald S., Eckert J., Trill H., Eckert H., Pauly H., Ehrenberg H. Li(Al_{1-z}Zn_z) alloys as anode materials for rechargeable Li-ion batteries. J. Mater. Res. **2010**, 25(8), 1492–1499.
390. Dmytriv G., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X (X=Al,Ga,In) systems. Acta Cryst. **2019**, 75A, e422.
391. Dmytriv G., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X (X=Al,Ga,In) systems. 32nd European Crystallographic Meeting, Vienna (Austria). **2019**, 410.
392. Vegard L. Constitution of mixed crystals and space-filling by atoms. Z. Phys. **1921**, 5(17), 17–23.
393. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law. Phys. Rev. **1991**, 43A, 3161–3164.

394. Dmytriv G., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of quasisection $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$ with Zintl phases. XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Дніпро. **2018**, 93.
395. Tarasiuk I., Dmytriv G., Korenovska N., Pavlyuk V., Knapp M., Ehrenberg H. The $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0-4$) solid solution. XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv. **2015**, 101.
396. Dmytriv G., Halapats N., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Crystal structure of a continuous solid solution in the Li-Cu-Ag-Sn system. XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv. **2013**, 118.
397. Kripyakevich P. I. A systematic classification of types of intermetallic structures. J. Struct. Chem. **1963**, 4, 257–274.
398. Pavlyuk V., Dmytriv G., Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the LiAg_2In compound J. Solid State Chem. **2005**, 178, 3303–3307.
399. Pavlyuk V., Dmytriv G., Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The Crystal structure of LiAu_2In and LiAg_2In . IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv. **2005**, 53.
400. Чумак І., Павлюк В., Дмитрів Г., Паулі Г., Егренберг Г. Дослідження області гомогенності тернарної фази LiAg_2In . X наукова конференція "Львівські хімічні читання-2005", Львів. **2005**, Н43.
401. Mishra V., Iyer A. K., Mumbaraddi D., Oliynyk A.O., Zuber G., Boucheron A., Dmytriv G., Bernard G.M., Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds LiCu_2Al and LiCu_2Ga . J. Solid State Chem. **2020**, 292, 121703.
402. Зайцева К., Дмитрів Г. Кристалічна структура сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. **2022**, 63, 82–87.
403. Зайцева К.В., Дмитрів Г.С. Кристалічна структура сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga . XVIII наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2021", Львів. **2021**, Н33.
404. Павлюк В., Дмитрів Г., Тарасюк І., Паулі Г., Еренберг Г. Про кристалічну структуру сполук LiCu_2Al , LiCu_2Sn та Li_2CuSn . XI наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2007". Львів, **2007**, Н49.

405. Тарасюк І., Павлюк В., Дмитрів Г., Еренберг Г. Паулі Г. Кристалічна структура фаз $\text{Li}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Sn}$ ($\text{T} = \text{Cu}, \text{Ag}$). XVII Українська конференція з неорганічної хімії, Львів. **2008**, 121.
406. Заторська Г., Дмитрів Г., Давидов В., Павлюк В. Нові тернарні галіди ZrLi_2Ga , ZrLiGa та $\text{Zr}_2\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$. IX наукова конференція "Львівські хімічні читання", Львів. **2003**, Н16.
407. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. Crystal structures of the $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$), $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ and LiCu_2Al ternary compounds. 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (Poland). **2008**, 139-140.
408. Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. The ternary indide $\text{Li}_{278}(\text{In},\text{Ag})_{154}$: a new $n = 6$ variant of cubic $n \times n \times n$ W-type superstructures. *Intermetallics*. **2007**, 15, 1409–1415.
409. Pavlyuk V., Dmytriv G., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the $\text{Li}_{139}\text{Ag}_{20-x}\text{In}_{57+x}$ and $\text{Li}_{139}\text{Au}_{20-x}\text{In}_{57+x}$ ($x=0\div 9$) ternary indides. 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Krakow (Poland). **2006**, 8.
410. Pavlyuk V., Dmytriv G., Tarasiuk I., Ehrenberg H. $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ as a new ordered superstructure of the $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ type. *Acta Cryst.* **2017**, 73C, 337–342.
411. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H. Crystal and electronic structure of $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv. **2016**, 85.
412. Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$): a new intermetallic structure type. *Acta Cryst.* **2008**, 64C, i15–i17.
413. Tarasiuk I.I., Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Ehrenberg H., Pauly H. A new $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ and $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ phases in the Li–Cu–Al system. X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv. **2007**, 133.

414. Pavlyuk V.V., Dmytriv G.S., Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$): a new structure type related to Laves phases. *Acta Cryst.* **2008**, 64C, i73–i75.
415. Simon A., Brämer W., Hillenkötter B., Kullmann H.J. Neue Verbindungen zwischen Kalium und Cäsium. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 253–274.
416. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., I. Chumak, H. Pauly. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. *Acta Cryst.* **2010**, 66A, s150–s151.
417. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. 26th European Crystallographic Meeting, Darmstadt (Germany). **2010**, s150–s151.
418. Knowles K.M., Stobbs W.M. The Structure of {111} Age-Hardening Precipitates in Al-Cu-Mg-Ag Alloys. *Acta Crystallogr.* **1988**, 44B, 207–227.
419. Pavlyuk V., Dmytriv G., Tarasiuk I., Chumak I., Ehrenberg H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.60}\text{Al}_{14.37}$: a new ternary derivative of the binary Laves phases. *Acta Cryst.* **2011**, 67C, i59–i62.
420. Tarasiuk I., Pavlyuk V., Dmytriv G., Ehrenberg H., Pauly H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.6}\text{Al}_{14.4}$ – a new ternary derivative of the W_6Fe_7 structure type. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv. **2010**, 132.
421. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ compound. 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Annecy (France). **2010**, 90.
422. Zatorska G.M., Dmytriv G.S., Pavlyuk V.V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound $\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Li}_{x+y}$ ($x=0.17$, $y=0.12$) and its Relation with the Disilicide ZrSi_2 . *J. Alloys and Compounds.* **2002**, 346, 154–157.
423. Dmytriv G., Zatorska G., Pavlyuk V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound $\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Li}_{x+y}$ ($x=0.17$, $y=0.12$) and its Relation with Disilicide ZrSi_2 . 20th European Crystallographic Meeting, Kraków (Poland). **2001**, 346.

424. Deller K., Eisenmann B. Darstellung und Kristallstruktur von CaSb_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 104–108.
425. Schachner H., Nowotny H., Kudielka H. Die Kristallstrukturen von ZrSi und ZrSi_2 . *Monatsh. Chem.* **1954**, 85, 1140–1153.
426. Okada S., Atoda T., Higashi I. Structural Investigation of Cr_2B_3 , Cr_3B_4 , and CrB by Single-Crystal Diffractometry. *J. Solid State Chem.* **1987**, 68, 61–67.
427. Pavlyuk V., Ciesielski W., Rozdzyńska-Kielbik B., Dmytriv G., Ehrenberg H. $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ as a new derivative of the Mo_2B_5 and Li_5Sn_2 structure types. *Acta Cryst.* **2016**, 72C, 561–565.
428. Chumak I., Pavlyuk V., Dmytriv G., Pauly H., Ehrenberg H. The crystal and electronic structure of the $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x=0.05$) indide. *J. Solid State Chem.* **2013**, 197, 248–253.
429. Milashius V., Pavlyuk V., Kluziak K., Dmytriv G., Ehrenberg H. LiBC_3 : a new borocarbide based on the graphene and heterographene networks. *Acta Cryst.* **2017**, 73C, 984–989.
430. Milashius V., Pavlyuk V., Dmytriv G., Ehrenberg H. New hexagonal structure type of LiBC_3 . XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”, Львів. **2017**, H20.
431. Pavlyuk V., Milashys V., Dmytriv G., Ehrenberg H. A new tetragonal structure type for $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. *Acta Cryst.* **2015**, 71C, 39–43.
432. Dmytriv G., Pavlyuk V., Dolotko O., Kozlov A., Marciniak B., Schroeder G. Nowe Materjaly Anodowe dla Litowych Chemicznych Źródeł Prądu. CLA Sympozjum “Ogniwa i Akumulatory Chemiczne Źródła Prądu w Nauce i Technice”, Poznań (Poland). **2004**, 65–66.
433. Dmytriv G., Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Lithium intermetallic compounds as perspective materials for anode materials. XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv. **2010**, 43.
434. Ehrenberg H., Chumak I., Dmytriv G., Pavlyuk V., Pauly H., Oswald S. New concept for intermetallic composite anodes in Li-ion batteries. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv. **2010**, 18.

435. Ehrenberg H., Chumak I., Pavlyuk V., Dmytriv G. Structural compatibilities in solid state batteries. Second Sino German Symposium on All Solid State Battery, Karlsruhe (Germany). **2015**, 62.
436. Dmytriv G., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Perspective method for receiving of nanostructured Zn-Al alloys. EUROMAT 2017, Thessaloniki (Greece). **2017**, A7-I-P-TUE-P1-3.
437. Broussley M., Biensan P., Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries. *Electrochim. Acta.* **1999**, 45(1-2), 3–22.
438. Whittingham M.S. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Prog. Solid State Chem.* **1978**, 12(1), 41–99.
439. Vincent C.A., Scrosati B. *Modern Batteries*. Arnold publisher, co published by John Wiley & Sons Inc. London, **1997**
440. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725–763.
441. Winter M., Besenhard J.O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta.* **1999**, 45(1-2), 31–50.
442. Yang J., Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. Submicrocrystalline Sn and Sn–SnSb powders as lithium storage materials for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 161–163.
443. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., edited by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (ASM International, Materials Park, OH) **1990**.
444. Hamon Y., Brousse T., Jousse F., Topart P., Buvat P., Schleich D.M. Aluminum negative electrode in lithium ion batteries. *J. Power Sources.* **2001**, 185, 97–98.
445. Brandt K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics.* **1994**, 69(3-4), 173–183.
446. Farrar R.A., King H.W. Axial ratios and solubility limits of H.C.P. η phases in the systems Cd–Au, Cd–Li, and Zn–Li. *Metallography.* **1968**, 1, 79–90.
447. Zintl E., Schneider A. X-ray analysis of lithium zinc alloys. *Z. Elektrochem.* **1935**, 41, 764–767.

448. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Dmytriv G., Kulawik D., Balińska A. The $Y_{1-x}Dy_xSn_{2-y}M_y$ ($M = Sb, Pb$) electrode materials activated by CNT and Mg-T-Ga ($T = Co, Ni$) phases for lithium- and sodium-ion Batteries. *Chem. Met. Alloys.* **2020**, 13, 70-77.
449. Chumak I., Ehrenberg H., Trots D., Pavlyuk V., Dmytriv G., Pauly H., Eckert J. Structural changes in $Li_{278}Ag_{40}In_{114}$ during electrochemical lithium extraction. *Lithium Battery Discussion. Electrode materials, Arcachon (France).* **2009**, P44.
450. Nikolowski K., Baetz C., Bramnik N.N., Ehrenberg H. A Swagelok-type *in situ* cell for battery investigations using synchrotron radiation. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38(5), 851–853.
451. Knapp M., Baetz C., Ehrenberg H., Fuess H. The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASYLAB/DESY: Status and capabilities. *J. Synchrotron Radiat.* **2004**, 11, 328–334.
452. Knapp M., Joco V., Baetz C., Brecht H.H., Berghaeuser A., Ehrenberg H., Von Seggern H., Fuess H. Position-sensitive detector system OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction using on-site readable image plates. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2004**, 521 565–570.
453. Xu Q., Ban C., Dillon A. C., Wei S.-H., Zhao Y. First-Principles Study of Lithium Borocarbide as a Cathode Material for Rechargeable Li ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1129–1132.
454. Cretu C., van der Lingen E. Coloured gold alloys. *Gold Bull.* **1999**, 32, 115–126.
455. Wolff I.M. Spangold: a new aura for intermetallics. *Endeavour.* **1995**, 19, 16–19.
456. Corti C.W. Black, blue and purple! the special colours of gold. In: Bell E. (Ed.). *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*, Met-Chem Research, Albuquerque. **2004**, 121–134.
457. Klotz U.E. Metallurgy and processing of coloured gold intermetallics – Part I: properties and surface processing. *Gold Bull.* **2010**, 43, 4–10.

458. Fischer-Bühner J., Basso A., Poliero M. Metallurgy and processing of coloured gold intermetallics – Part II: investment casting and related alloy design, *Gold Bull.* **2010**, 43, 11–20.
459. Liu J., Liu Y., Gong P., Li Y., Moore K.M., Scanley E., Walker F., Broadbridge C.C., Schroers J. Combinatorial exploration of color in gold-based alloys, *Gold Bull.* **2015**, 48, 111–118.
460. Steinemann S.G., Wolf W., Podloucky R. Color and optical properties, Principles and Practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds*, vol. 3 Wiley, New York. **2002**, 231–244.
461. van der Lingen E. Aspects of coloured precious metal intermetallic compounds, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* **2014**, 114, 137–144.
462. Steinemann S.G., Anongba P.N.B., Podloucky R. Color in Pettifor's structure maps: intermetallic compounds for a new use. *J. Phase Equil.* **1997**, 18, 655–662.
463. Cahn R.W. A precious stone that isn't. *Nature.* **1998**, 396, 523–524.
464. Keast V.J., Birt K., Koch C.T., Supansomboon S., Cortie M.B. The role of plasmons and interband transitions in the colour of AuAl₂, AuIn₂, and AuGa₂, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 111908.
465. Furrer A., Seita M., Spolenak R. The effects of defects in purple AuAl₂ thin films. *Acta Mater.* **2013**, 61, 2874–2883
466. Hurly J., Wedepohl P.T. Optical properties of coloured platinum intermetallic compounds. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 5648–5653.
467. Nomerovannaya L.V., Kirillova M.M., Shaikin A.B. Interband absorption in the coloured intermetallic compounds PdIn. *Phys. Status Solidi B.* **1980**, 102, 715–720.
468. Eberz U., Seelentag W., Schuster H.-U. Zur Kenntnis farbiger ternärer und quaternärer Zintl-Phasen. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **1990**, 35, 1341–1343.
469. Czybulka A., Petersen A., Schuster H.-U. Lithium–Platinmetall–Al(Ga,In)-Legierungen: neue farbige ternäre intermetallische Phasen. *J. Less Common. Met.* **1990**, 161, 303–312.

470. Blaber M.G., Arnold M.D., Ford M.J. Optical properties of intermetallic compounds from first principles calculations: a search for the ideal plasmonic material. *J. Phys. Condens. Matter.* **2009**, 21, 144211.
471. Hunt R.W.G., Pointer M.R. *Measuring Colour*, Wiley, Chichester, **2011**, 496.
472. Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper Collins, New York, **1993**, 964.
473. Burdick G.A. Energy band structure of copper. *Phys. Rev.* **1963**, 129, 138–150.
474. Rangel T., Kecik D., Trevisanutto P.E., Rignanese G.-M., Van Swygenhoven H., Olevano V. The bandstructure of gold from many-body perturbation theory, *Phys. Rev. B.* **2012**, 86, 125125.
475. Saeger K.E., Rodies J. The colour of gold and its alloys. *Gold Bull.* **1977**, 10, 10–14.
476. Jomaa M., Mishra V., Mumbaraddi D., Chaudchray M., Dmytriv G., Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds Li_2ZnGa and Li_2ZnIn . *J. Solid State Chem.* **2022**, 306, 122792.
477. Dmytriv G., Pavlyuk V. Interaction of lithium with d- and some p-elements. XIXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa (Poland). **2013**, 67.
478. Dmytriv G., Pavlyuk V. Peculiarities of the interaction of d-metals with lithium and p-metals and semimetals. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv. **2019**, 39.
479. Heusler F. “Über magnetische Manganlegierungen”, *Verh. Deutschen Physikalischen Gesellschaft.* **1903**, 5, 219–223.
480. Zintl E. Intermetallische Verbindungen. *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1–6.
481. Villars P. *Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Materials Park, OH: American Society for Metals. **1997**, 1-2, 2886.
482. Arnfelt H., Westgren A. De intermediara kristallbuggnad och sammansatning i jahn-volfram och jarn-molibdenlegirningar. *Jernkontorets Ann.* **1935**, 119, 185–196.

483. Simon A., Brämer W., Hillenkötter B., Kullmann, H. J. Neue Verbindungen zwischen Kalium und Cäsium. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 253–274.
484. Zachwieja U. $K_4Au_7Ge_2$: eine Gerüststruktur mit Au_7 -Doppeltetraedern und Ge_2 -Hanteln. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 975–978.
485. Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P. Compounds and pseudo-binary alloys with the $CuAl_2(C16)$ -type structure. I. Preparation and X-ray results. *J. Less-Common Met.* **1972**, 27, 169–186
486. Рихаль Р.М., Заречнюк О.С., Ярмолюк Я.П. Кристалічна структура сполук $LaCoAl_4$, $CeCoAl_4$ та $PrCoAl_4$. Доп. Акад. Наук УРСР. Сер. А. **1977**, 39, 265–268.
487. Gordon R.A., Warren C.J., Alexander M.G., DiSalvo F.J., Pottgen R., Substitution in Ce_2TSi_3 Intermetallic Compositions with $T = (Cr, Mn, Fe, Co, or Ni)_x(Pd\ or\ Au)_{1-x}$. *J. Alloys Compd.* **1997**, 248, 24–32.
488. Kuzma Yu., Yarmoljuk Ya. Crystal structure of the compound $Ti_3Co_5B_2$. *J. Struct. Chem.* **1971**, 12, 422–424.
489. Solokha P., De Negri S., Pavlyuk V., Saccone A., Marciniak B. Crystallochemistry of the novel two-layer $RECuMg_4$ ($RE=La, Tb$) ternary compounds. *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 3066–3075.
490. Kolenda M., Koterlin M.D., Hofmann M., Penc B., Szytula A., Zygmunt A., Zukrowski J. Low temperature neutron diffraction study of the $CeFe_2Al_8$ compound. *J. Alloy Compd.* **2001**, 327, 21–26.
491. Bärnighausen H. Group-Subgroup Relations Between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry. *Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 139–175.
492. Kirfel A., Gupta A., Will G. The nature of the chemical bonding in boron carbide, $B_{13}C_2$. I. Structure refinement *Acta Cryst. B.* **1979**, 35, 1052–1059.
493. Frank U., Müller W., Schäfer H. The crystal structure of Li_5Sn_2 . *Z. Naturforsch. Teil B.* **1975**, 30, 1–5.
494. Klesnar H., Aselage T. L., Morosin B., Kwei G. H., Lawson A. C. The Diboride Compounds of Molybdenum: MoB_{2-x} and Mo_2B_{5-y} . *J. Alloys Compd.* **1996**, 241, 180–186.

495. Bozorth R. M. *The Crystal Structure of Cadmium Iodide*. J. Am. Chem. Soc. **1922**, 44, 2232–2236.
496. Chumak I., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Binary Lithium Indides $\text{Li}_{22-x}\text{In}_{8+x}$ ($x = 0.1$), $\text{Li}_{11-x}\text{In}_{4+x}$ ($x = 1.05$), and $\text{Li}_{10-x}\text{In}_{2+x}$ ($x = 1.59$) with Clusters. Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 12, 2053-2064

ДОДАТКИ

Додаток 1. Список публікацій здобувача за темою дисертації
Наукові праці, що розкривають основні наукові результати дисертації:

1. **Dmytriv G.S.**, Prystavskij T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Vodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K. Prace Naukowe WSP. Chemia. **1999**. 3. 71-76 (закордонне фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та інтерпретація дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

2. Zatorska G.M., **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound $Zr_{2-x}Si_{1-x}Li_{x+y}$ ($x = 0.17$, $y = 0.12$) and its Relation with the Disilicide $ZrSi_2$. J. Alloys and Compounds. **2002**. 346. 154-157. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: отримання дифракційного масиву даних з монокристалу, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00493-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00493-0)

3. Zatorska G.M., **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Davydov V.M., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystallographic investigation of the ternary compounds in the Zr-Li-Si system. J. of Light Metals. **2002**. 2. 77-80. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполук, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(02\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(02)00025-1)

4. **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**. 178(9). 2825-2831. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.033>

5. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the LiAg₂In compound J. Solid State Chem. **2005**. 178. 3303-3307. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.005>

6. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. The ternary indide Li₂₇₈(In,Ag)₁₅₄: a new $n = 6$ variant of cubic $n \times n \times n$ W-type superstructures. Intermetallics. **2007**. 15. 1409-1415. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.04.014>

7. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Pauly H., Ehrenberg H., Marciniak B., Prochwicz W., Schroeder G. Li-Zn-{Al,Sn} Zintl Phase alloys for the anode materials of lithium batteries. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2007**. 48. 172-178. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, електрохімічні дослідження, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

8. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$): a new intermetallic structure type. Acta Cryst. **2008**. C64. i15-i17. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S0108270108022476>

9. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$): a new structure type related to Laves phases. Acta Cryst. **2008**. C64. i73-i75. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S0108270107065985>

10. Тарасюк І., **Дмитрів Г.**, Павлюк В., Паулі Г., Еренберг Г. Взаємодія компонентів у потрійній системі Li-Ag-Sb. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2008**. 49. 58-63. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: рентгенофазовий аналіз, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

11. Chumak I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Oswald S., Eckert J., Trill H., Eckert H., Pauly H., Ehrenberg H. $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$ alloys as anode materials for rechargeable Li-ion batteries // J. Mater. Res. **2010**. 25(8). 1492-1499. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, електрохімічні дослідження, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0191>

12. Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Polymorphism of LiAg. Solid State Sci. **2010**. 12. 274-280. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, високотемпературний дифракційний експеримент, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.006>

13. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. Acta Cryst. **2010**. A66. s150-s151. (закордонне фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1107/S0108767310096649>

14. Тарасюк І., **Дмитрів Г.**, Павлюк В., Паулі Г., Еренберг Г. Взаємодія компонентів у потрійній системі Li-Ag-Sn. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2010**. 51. 10-17. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

15. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Pauly H., Eckert J., Ehrenberg H. New real ternary and pseudoternary phases in the Li-Au-In-system. J. Solid State Chem. **2011**. 184. 1328–1332. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, рентгенофазовий аналіз, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.020>

16. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Chumak I., Ehrenberg H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.60}\text{Al}_{14.37}$: a new ternary derivative of the binary Laves phases. Acta Cryst. **2011**. C67. i59-i62. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S0108270111048566>

17. Галапац Н., Тарасюк І., **Дмитрів Г.**, Павлюк В. Поліморфізм бінарної сполуки Li_3Sb . Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2012**. 53. 133-139. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

18. Chumak I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H. The crystal and electronic structure of the $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0.05$) indide. J. Solid State Chem. **2013**. 197. 248-253. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та уточнення порошкових дифрактограм, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.049>

19. **Дмитрів Г.**, Тарасюк І., Павлюк В. Система Li-Ag-Ga . Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2014**. 55. 29-36. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

20. Pavlyuk V., Milashys V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. A new tetragonal structure type for $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. Acta Cryst. **2015**. C71. 39-43. (входить до

наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: отримання дифракційного масиву даних з монокристалу, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S2053229614025510>

21. **Дмитрів Г.**, Созанський М., Павлюк В., Тарасюк І., Еренберг Г. Система Li–Cu–Bi. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2015**. 56. 40-45. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, інтерпретація дифрактограм та кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

22. Pavlyuk V., Sozanskyi M., **Dmytriv G.**, Indris S., Ehrenberg H. Amendment of the Li-Bi Phase Diagram Crystal and Electronic Structure of Li₂Bi. J. Phase Equilib. Diffus. **2015**. 36. 544-553. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, фазовий аналіз дифрактограм, кристалохімічний аналіз структури сполуки, диференційна скануюча калориметрія, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1007/s11669-015-0409-z>

23. Pavlyuk V., Ciesielski W., Rozdzyńska-Kielbik B., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. Li₄Ge₂B as a new derivative of the Mo₂B₅ and Li₅Sn₂ structure types. Acta Cryst. **2016**. C72. 561-565. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S2053229616009384>

24. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Ehrenberg H. $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ as a new ordered superstructure of the $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ type. *Acta Cryst.* **2017**. C73. 337-342. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S205322961700420X>

25. Milashius V., Pavlyuk V., Kluziak K., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. LiBC_3 : a new borocarbide based on the graphene and heterographene networks. *Acta Cryst.* **2017**. C73. 984-989. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). *(Особистий внесок здобувача: кристалохімічний аналіз структури сполуки, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S2053229617015182>

26. Milashius V., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorg. Chem. Front.* **2018**. 5. 853-864. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, рентгенофазовий аналіз дифрактограм, кристалохімічний аналіз структури сполук, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1039/C7QI00787F>

27. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X (X = Al,Ga,In) systems. *Acta Cryst.* **2019**. A75. e422. (закордонне фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та інтерпретація дифрактограм, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті).*

<https://doi.org/10.1107/S2053273319091344>

28. Mishra V., Iyer A. K., Mumbaraddi D., Oliynyk A.O., Zuber G., Boucheron A., **Dmytriv G.**, Bernard G.M., Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds LiCu_2Al and LiCu_2Ga . J. Solid State Chem. **2020**. 292. 121703. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, вибір складу фаз для синтезу, інтерпретація дифрактограм, аналіз оптичних властивостей, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121703>

29. Jomaa M., Mishra V., Mumbaraddi D., Chaudchray M., **Dmytriv G.**, Michaelis V.K., Mar A. Coloured intermetallic compounds Li_2ZnGa and Li_2ZnIn . J. Solid State Chem. **2022**. 306. 122792. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS, видання віднесене до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal Rank). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, вибір складу фаз для синтезу, інтерпретація дифрактограм, аналіз оптичних властивостей, спільна робота з авторами щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121703>

30. Зайцева К., **Дмитрів Г.** Кристалічна структура сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. **2022**. 63. 82-87. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез сплавів, отримання та інтерпретація дифрактограм, спільна робота з співавтором щодо оформлення та обговорення рукопису статті*).

<http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.082>

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Dmytriv G.S.**, Prystavskij T.O., Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I. Interaction of the components in the Li-Al-Sb ternary system at 470 K.

Vth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Zloty Potok k/Czestochowy (Poland), 1999, 26.

2. **Dmytriv G.**, Zatorska G., Pavlyuk V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. Crystal Structure of the New Intermetallic Compound $Zr_{2-x}Si_{1-x}Li_{x+y}$ ($x = 0.17$, $y = 0.12$) and its Relation with Disilicide $ZrSi_2$. 20th European Crystallographic Meeting, Kraków (Poland), 2001, 346.

3. **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H., Pavlyuk V., Fuess H. Preliminary results for the quasibinary Zintl phase cut $Li_x(Ag_{0.5}In_{0.5})_{1-x}$. 14th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Linz (Austria), 2003, POII-05.

4. Заторська Г., Дмитрів Г., Давидов В., Павлюк В. Нові тернарні галіди $ZrLi_2Ga$, $ZrLiGa$ та $Zr_2Li_{0.5}Ga_{0.5}$. IX наукова конференція "Львівські хімічні читання", Львів, 2003, Н16.

5. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Dolotko O., Kozlov A., Marciniak B., Schroeder G. Nowe Materjaly Anodowe dla Litowych Chemicznych Źródeł Prądu. CLA Sympozjum "Ogniwa i Akumulatory Chemiczne Źródła Prądu w Nauce i Technice", Poznań (Poland), 2004, 65-66.

6. **Dmytriv G.**, Pauly H., Ehrenberg H. Solid solutions with NaTl structure in the Li-Ag-In and Li-Zn-Al systems. Xth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2004, 76.

7. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Chumak I., Ehrenberg H., Pauly H. The Crystal structure of $LiAu_2In$ and $LiAg_2In$. IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2005, 53.

8. Чумак І., Павлюк В., Дмитрів Г., Паулі Г., Егренберг Г. Дослідження області гомогенності тернарної фази $LiAg_2In$. X наукова конференція "Львівські хімічні читання-2005", Львів, 2005, Н43.

9. Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. The crystal structure of the $Li_{139}Ag_{20-x}In_{57+x}$ and $Li_{139}Au_{20-x}In_{57+x}$ ($x = 0 \div 9$) ternary indides. 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Krakow (Poland), 2006, 8.

10. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Ehrenberg H., Pauly H. Zintl Phases and compounds with related structures in the Li-{Ag,Au}-In systems. XIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2006, 30.

11. Tarasiuk I.I., Pavlyuk V.V., **Dmytriv G.S.**, Ehrenberg H., Pauly H. A new $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ and $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ phases in the Li-Cu-Al system. X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2007, 133.

12. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. New compounds in the Li-Cu-Al system. XIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ustronie Slaskie (Poland), 2007, 29.

13. Павлюк В., **Дмитрів Г.**, Тарасюк І., Паулі Г., Еренберг Г. Про кристалічну структуру сполук LiCu_2Al , LiCu_2Sn та Li_2CuSn // XI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2007”, Львів, 2007, Н49.

14. Тарасюк І., Павлюк В., **Дмитрів Г.**, Еренберг Г. Паулі Г. Кристалічна структура фаз $\text{Li}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Sn}$ (T = Cu, Ag). XVII Українська конференція з неорганічної хімії, Львів, 2008, 121.

15. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H. Interaction of components in the Li-Cu-Al system. 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Dresden (Germany), 2008, 128.

16. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Pauly H., Marciniak B. Crystal structures of the $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$), $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$ and LiCu_2Al ternary compounds. 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (Poland), 2008, 139-140.

17. Копоть С., **Дмитрів Г.**, Павлюк В., Тарасюк І., Еренберг Г., Паулі Г. Взаємодія компонентів у системі Li-Ag-Al. XII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2009”, Львів, 2009, Н81.

18. Chumak I., Ehrenberg H., Trots D., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Pauly H., Eckert J. Structural changes in $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ during electrochemical lithium extraction. Lithium Battery Discussion. Electrode materials, Arcachon (France), 2009, P44.

19. **Dmytriv G.S.**, Pavlyuk V.V., Tarasiuk I.I., Chumak I.V., Pauly H., Ehrenberg H. Phase transition in the LiAg binary compound. XVth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Szklarska Poręba (Poland), 2009, 23.
20. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ intermetallic compound. 26th European Crystallographic Meeting, Darmstadt (Germany), 2010, s150-s151.
21. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Crystal structure of the $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ compound. 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Annecy (France), 2010, 90.
22. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H., Chumak I., Pauly H. Lithium intermetallic compounds as perspective materials for anode materials. XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2010, 43.
23. Tarasiuk I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H., Pauly H. $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12.6}\text{Al}_{14.4}$ – a new ternary derivative of the W_6Fe_7 structure type. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2010, 132.
24. Ehrenberg H., Chumak I., **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Pauly H., Oswald S. New concept for intermetallic composite anodes in Li-ion batteries. XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2010, 18.
25. Мілашюс В., **Дмитрів Г.**, Тарасюк І., Павлюк В. Структурні дослідження фаз системи Li-B-C. XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів, 2013, Н85.
26. Созанський М., **Дмитрів Г.**, Павлюк В. Система Li-Cu-Vi при 200°C. XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів, 2013, Н57.
27. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Interaction of lithium with d- and some p-elements. XIXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa (Poland), 2013, 67.
28. **Dmytriv G.**, Halapats N., Pavlyuk V., Ehrenberg H. Crystal structure of a continuous solid solution in the Li-Cu-Ag-Sn system. XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2013, 118.

29. Tarasiuk I., **Dmytriv G.**, Korenovska N., Pavlyuk V., Knapp M., Ehrenberg H. The $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0-4$) solid solution. XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 2015, 101.
30. Ehrenberg H., Chumak I., Pavlyuk V., **Dmytriv G.** Structural compatibilities in solid state batteries. Second Sino German Symposium on All Solid State Battery, Karlsruhe (Germany), 2015, 62
31. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Tarasiuk I., Ehrenberg H. Crystal and electronic structure of $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2016, 85.
32. Milashius V., Pavlyuk V., **Dmytriv G.**, Ehrenberg H. New hexagonal structure type of LiBC_3 . XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”, Львів, 2017, Н20.
33. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Pererspective method for receiving of nanostructured Zn-Al alloys. EUROMAT 2017, Thessaloniki (Greece), 2017, A7-I-P-TUE-P1-3.
34. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of quasisection $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$ with Zintl phases. XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Дніпро, 2018, 93.
35. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V. Peculiarities of the interaction of d-metals with lithium and p-metals and semimetals. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2019, 39.
36. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Peculiarities of solid solutions with NaTl-type structure in Li-Zn-X ($X = \text{Al, Ga, In}$) systems. 32nd European Crystallographic Meeting, Vienna (Austria), 2019, 410.
37. Зайцева К.В., **Дмитрів Г.С.** Кристалічна структура сполук Li_2CuGa та LiCu_2Ga . XVIII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2021”, Львів, 2021, Н33.

Додаток 2. Кристалографічні дані

Табл. Д.2.1. Кристалографічні дані для тетрагональної фази LiAg та експериментальні деталі визначення структури

Емпірична формула	LiAg
СТ	UPb
Формульна маса	114,81 г/моль
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Тетрагональна, $I4_1/amd$ (141)
Параметри елементарної комірки	$a = 3,96583(7)$ Å $c = 8,2803(1)$ Å
Об'єм	130,231(4) Å ³
Z , розрахована густина	4, 5,856 (г/см ³)
$F(000)$	200
Інтервал 2θ	5,70–23,62°
Інтервали індексів	$-4 \leq h \leq 0$, $-3 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 9$
Спостережені рефлекси	38
Кількість рефлексів з $I > 2\sigma(I)$	32 ($R_{\text{sigma}} = 0,0033$)
Кількість даних/ параметрів	38/7
Чинник добротності	1,425
Кінцеві індекси $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0522$, $wR_2 = 0,1151$
Коефіцієнт екстинкції	0,003(1)
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	1,143 та $-1,768$ е/Å ⁻³

Табл. Д.2.2 Кристалографічні дані для фази Li₂Vi та експериментальні деталі визначення структури

СТ	Mg ₂ Ga
Довжина хвилі	0,71069 Å
Формульна маса	222.86
Температура	293 К
Сингонія, ПГ	hexagonal, <i>P</i> -62 <i>c</i> (190)
Параметри елементарної комірки	$a = 8,0712(4) \text{ Å}$ $c = 6,8352(3) \text{ Å}$
Об'єм	385,62(3) Å ³
Z, розрахована густина	6, 5,758 (г/см ³)
Розмір кристалу	0,02×0,03×0,08
F(000)	534
Коефіцієнт абсорбції	68,16 mm ⁻¹
Інтервал 2θ	2,9° ÷ 27,2°
Межі <i>h k l</i>	-5≤ <i>h</i> ≤5; -10≤ <i>k</i> ≤10; -8≤ <i>l</i> ≤8
Дані/параметри	1284/322
Метод уточнення	Повноматричний метод найменших квадратів F ²
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.010P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Кількість уточнюваних параметрів	322/13
Чинник добротності	0,92
Кінцеві індекси <i>R</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0,023$, $wR_2 = 0,102$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	1,34 та -1,79 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.3. Кристалографічні дані для сполуки LiAg_2In та експериментальні деталі визначення структури

Емпірична формула	$(\text{Li}_{0,94}\text{In}_{0,06})\text{Ag}_2\text{In}$
Формульна маса	337,50
Температура	298(2) К
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Кубічна, $Fm-3m$ (225)
Параметр елементарної комірки	$a = 6,5681(5)$ Å
Об'єм	283,35(4) Å ³
Z, розрахована густина	4, 7,912 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	21,85 (мм ⁻¹)
F(000)	595
Інтервал 2θ	5,38÷31,07°
Інтервали індексів	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -8 \leq l \leq 8$
Спостережені рефлекси/незалежні рефлекси	480/39 [$R_{\text{int}} = 0,0892$]
Метод уточнення	Повноматричний найменших квадратів F^2
Кількість даних/обмежень/параметрів	39/0/5
S за F^2	1,460
Кінцеві індекси R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0235, wR_2 = 0,0824$
Індекси R (усі дані)	$R_1 = 0,0235, wR_2 = 0,0824$
Коефіцієнт екстинкції	0,003(1)
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	1,06 та -0,89 е Å ⁻³

Табл. Д.2.4. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{278}(\text{In},\text{Ag})_{154}$ та її уточнення

Емпірична формула	$\text{Li}_{278}\text{In}_{114}\text{Ag}_{40}$
Формульна маса	4808,17
Температура	293(2) К
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Кубічна, $F-43m$
Параметри елементарної комірки	$a = 20,089(2)$ Å
Об'єм	8107,3(16) Å ³
Z , розрахована густина	1, 3,939 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	10,214 (мм ⁻¹)
$F(000)$	8256
Інтервал 2θ	3,36-26,31°
Межі $h k l$	$-25 \leq h \leq 25; -25 \leq k \leq 25; -17 \leq l \leq 25$
Спостережені рефлекси	13549
незалежні рефлекси	470 ($R_{\text{int}} = 0,0853$)
Комплетність 2θ	99,4%
Метод уточнення	Повноматричний найменших квадратів F^2
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	173
Дані/обмеження/параметри	470/0/38
Чинник добротності	0,851
Кінцеві індекси $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0408, wR_2 = 0,0846$
R індекси (всі дані)	$R_1 = 0,0543, wR_2 = 0,0929$
Коефіцієнт екстинкції	0,00028(2)
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	0,832 та -1,490 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.5. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ та її уточнення

Емпірична формула	$\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$
Формульна маса	763,93
Температура	293
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Тригональна, $P-3m1$
Параметри елементарної комірки	$a = 4,7170(7)$ Å $c = 17,077(3)$ Å
Об'єм	329,06(12) Å ³
Z, розрахована густина	1, 3,855
Коефіцієнт абсорбції	9,57 (мм ⁻¹)
F(000)	329
Інтервал 2θ	2,4÷27,4°
Межі $h k l$	$-6 \leq h \leq 6$; $-6 \leq k \leq 6$; $-22 \leq l \leq 22$
Спостережені рефлекси	3006
незалежні рефлекси	352 ($R_{\text{int}} = 0,074$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	324
Дані/обмеження/параметри	352/0/24
Чинник добротності	1,10
Кінцеві індекси $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,021$, $wR_2 = 0,066$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	1,27 та -1,24 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.6. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$) та її уточнення

Довжина хвилі	0,71069 Å
Сингонія, ПГ	Тетрагональна, $P4/mbm$
Параметри елементарної комірки	$a = 12,696(2)$ Å $c = 4,982(1)$ Å
Об'єм	803,0(2) Å ³
Z, розрахована густина	1, 3,971 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	13,048 (мм ⁻¹)
F(000)	890,1
Інтервал 2θ	3,21÷26,37°
Межі $h k l$	$-15 \leq h \leq 15$; $-15 \leq k \leq 12$; $-2 \leq l \leq 6$
Спостережені рефлекси	2572
незалежні рефлекси	490 ($R_{\text{int}} = 0,0909$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	281
Вагова схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0,0336 \cdot P)^2 + 0,0 \cdot P]$
Дані/параметри	490/36
R_{sigma}	0,0893
Чинник добротності	0,986
Кінцеві індекси R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0490$ $wR_2 = 0,0749$
R (всі $h k l$)	$R_1 = 0,1311$ $wR_2 = 0,0977$
Коефіцієнт екстинкції	0,0005(1)
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	0,982 та $-1,028 \text{ e}/\text{Å}^{-3}$

Табл. Д.2.7. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$) та її уточнення

Довжина хвилі	0,71069 Å
Сингонія, ПГ	Гексагональна, $P6_3/mmc$
Параметри елементарної комірки	$a = 4,935(1)$ Å $c = 18,380(4)$ Å
Об'єм	$387,68(1)$ Å ³
Z , розрахована густина	1, 4,379 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	17,869 (мм ⁻¹)
F(000)	468,5
Інтервал 2θ	$4,44 \div 26,36^\circ$
Межі $h k l$	$-3 \leq h \leq 6; -5 \leq k \leq 6; -22 \leq l \leq 17$
Спостережені рефлекси	1046
незалежні рефлекси	188 ($R_{\text{int}} = 0,0459$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	133
Вагова схема	$1/[\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0339 \cdot P)^2 + 0,0 \cdot P]$
Дані/параметри	188/14
R_{sigma}	0,0280
Чинник добротності	0,995
Кінцеві індекси R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0274$ $wR_2 = 0,0526$
R (всі $h k l$)	$R_1 = 0,0514$ $wR_2 = 0,0581$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	0,883 та $-0,845$ е/Å ⁻³

Табл. Д.2.8. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ та її уточнення

Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Ромбічна, <i>Fmmm</i>
Параметри елементарної комірки	$a = 4,9484(7)$ Å $b = 8,4367(7)$ Å $c = 29,171(1)$ Å
Об'єм	1217,8(2) Å ³
Z , розрахована густина	1, 2,295 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	6,223 (мм ⁻¹)
F(000)	672
Інтервал 2θ	2,79÷24,47 °
Межі $h k l$	$-5 \leq h \leq 5, -9 \leq k \leq 9, -24 \leq l \leq 34$
Спостережені рефлекси	2706
незалежні рефлекси	312
Дані/параметри	312/36
Чинник добротності	1,225
Кінцеві індекси R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0557, wR_2 = 0,1277$

Табл. Д.2.9. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ та її уточнення

Довжина хвилі	0,71069 Å
Сингонія, ПГ	Тригональна, $R-3m$
Параметри елементарної комірки	$a = 4,9301(8)$ Å $c = 27,561(6)$ Å
Об'єм	580,2(3) Å ³
Z , розрахована густина	1, 3,640 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	11,821 (мм ⁻¹)
F(000)	588,6
Інтервал 2θ	4,44÷26,32°
Межі $h k l$	$-4 \leq h \leq 6$; $-5 \leq k \leq 6$; $-33 \leq l \leq 33$
Спостережені рефлекси	863
незалежні рефлекси	182 ($R_{\text{int}} = 0,072$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	173
Дані/параметри	182/19
Чинник добротності	1,25
Кінцеві індекси R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,056$, $wR_2 = 0,158$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	1,67 та /-1,71 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.10. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ та її уточнення

Довжина хвилі	0,71069 Å
Сингонія, ПГ	Ромбічна, $Cmmm$
Параметри елементарної комірки	$a = 5,079(2)$ Å $b = 8,620(1)$ Å $c = 12,933(3)$ Å
Об'єм	566,28(3) Å ³
Z , розрахована густина	1, 3,861 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	11,707 (мм ⁻¹)
F(000)	600,0
Інтервал 2θ	3,15÷24,60°
Межі $h k l$	$-5 \leq h \leq 5$; $-10 \leq k \leq 9$; $-15 \leq l \leq 13$
Спостережені рефлекси	3240
незалежні рефлекси	762 ($R_{\text{int}} = 0,072$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	298
Дані/параметри	298/38
Чинник добротності	1,39
Кінцеві індекси R [$I > 2 \sigma (I)$]	$R_1 = 0,0649$, $wR_2 = 0,139$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	1,04 та /-2,30 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.11. Кристалографічні дані для фази $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,17, y = 0,12$) та експериментальні деталі визначення структури

СТ	Власний
Довжина хвилі	0,71069 Å
Сингонія, ПГ	Моноклінна, $P2_1/m$ (11)
Параметри елементарної комірки	$a = 3,701(1)$ Å $b = 3,669(1)$ Å $c = 7,581(2)$ Å $\beta = 103,70(3)^\circ$
Об'єм	100,01(9) Å ³
Z, розрахована густина	2, 6,446(6) (г/см ³)
F(000)	173
2θ (макс)	57,84°
Зібрані рефлекси/унікальні	620/282
Метод уточнення	Повноматричний метод найменших квадратів F ²
Кількість уточнюваних параметрів	17
Чинник добротності	1,300
Кінцеві індекси R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0408, wR_2 = 0,1086$
індекси R (для всіх даних)	$R_1 = 0,1126, wR_2 = 0,1389$
Коефіцієнт екстинкції	0,05(1)

Табл. Д.2.12. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$ та її уточнення

Довжина хвилі	0,71069 Å
Сингонія, ПГ	Ромбічна, <i>Cmcm</i>
Параметри елементарної комірки	a = 3,769(1) Å b = 9,898(2) Å c = 3,757(1) Å
Об'єм	140,16(6) Å ³
Z , розрахована густина	4, 5,767(6) (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	7,752 (мм ⁻¹)
F(000)	216
2θ (макс)	99,80°
Спостережені рефлексии/незалежні рефлексии	437/265
Метод уточнення	Повноматричний найменших квадратів F ²
Кількість уточнюваних параметрів	10
Чинник добротності	1,147
Кінцеві індекси R [I>4σ(I)]	R ₁ = 0,0316 wR ₂ = 0,0778
Коефіцієнт екстинкції	0,005(12)

Табл. Д.2.13. Дані про кристалічну структуру сполуки Li₄Ge₂B та її уточнення

Емпірична формула	Li ₄ Ge ₂ B
Формульна маса	183,79
Температура	293
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Тригональна, <i>R3m</i>
Параметри елементарної комірки	$a = 4,4603(3) \text{ Å}$ $c = 18,3197(11) \text{ Å}$
Об'єм	315,63(5) Å ³
Z , розрахована густина	3, 2,901 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	13,95 (мм ⁻¹)
F(000)	243
Інтервал 2θ	3,3÷25,2°
Межі <i>h k l</i>	-5≤ <i>h</i> ≤5; -6≤ <i>k</i> ≤6; -25≤ <i>l</i> ≤25
Спостережені рефлекси	1160
незалежні рефлекси	287 ($R_{\text{int}} = 0,022$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	269
Дані/обмеження/параметри	287/1/16
Чинник добротності	1,04
Кінцеві індекси $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,022$, $wR_2 = 0,047$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	0,52 та -0,53 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.14. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0.05$) та її уточнення

Емпірична формула	$\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$)	
Дифрактометр/випромінювання	Bruker Каппа АРЕХІІ/ Мо-Ка	
Сингонія, ПГ	Ромбічна, <i>Pm3m</i>	
Символ Пірсона	oP12	
Температура	296(2) К	150(2) К
Параметри елементарної комірки	$a = 9,325(3) \text{ \AA}$ $b = 3,198(1) \text{ \AA}$ $c = 8,043(3) \text{ \AA}$	$a = 9,289(3) \text{ \AA}$ $b = 3,1726(9) \text{ \AA}$ $c = 7,996(2) \text{ \AA}$
Об'єм	$239,9(1) \text{ \AA}^3$	$235,6(1) \text{ \AA}^3$
Z , розрахована густина	2, 6,531 (г/см ³)	2, 6,649 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	18,272 (мм ⁻¹)	18,602 (мм ⁻¹)
F(000)	405	405
Інтервал 2 θ	2,53-26,37°	2,55-24,45°
Спостережені/незалежні рефлекси	2475/307	1629/242
Дані/обмеження/параметри	307/0/23	242/0/19
Чинник добротності	1,142	1,138
Кінцеві індекси R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0289$, $wR_2 = 0,0613$	$R_1 = 0,0276$, $wR_2 = 0,0509$
R індекси (всі дані)	$R_1 = 0,0406$, $wR_2 = 0,0523$	$R_1 = 0,0350$, $wR_2 = 0,0653$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	1,912 та -1,655 е/Å ⁻³	1,494 та -1,201 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.15. Дані про кристалічну структуру сполуки LiBC₃ та її уточнення

Емпірична формула	LiBC ₃
Формульна маса	53,50
Температура, К	293
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, пр.гр.	Гексагональна, <i>P-6m2</i>
Параметри елементарної комірки	$a = 2,5408(3) \text{ Å}$ $c = 7,5989(9) \text{ Å}$
Об'єм	42,48(1) Å ³
Z , розрахована густина	1, 2,091 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	0,10 (мм ⁻¹)
F(000)	25,9
Інтервал 2θ	2,7÷29,6°
Межі <i>h k l</i>	-3≤ <i>h</i> ≤3; -3≤ <i>k</i> ≤3; -10≤ <i>l</i> ≤10
Спостережені рефлекси	1554
незалежні рефлекси	77 ($R_{\text{int}} = 0,110$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	73
Дані/обмеження/параметри	77/0/11
Чинник добротності	1,23
Кінцеві індекси $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,032$, $wR_2 = 0,098$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	0,15 та /- 0,15 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.16. Дані про кристалічну структуру сполуки LiB₂C₂ та її уточнення

Емпірична формула	LiB ₂ C ₂
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Гексагональна, <i>P6₃/mmc</i>
Параметри елементарної комірки	$a = 2,5930(3) \text{ Å}$ $c = 22,680(1) \text{ Å}$
Об'єм	132,06 (2) Å ³
Z , розрахована густина	3, 1,983 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	0,09 (мм ⁻¹)
F(000)	25,9
Інтервал 2θ	2,7-29,6°
Межі $h k l$	$-3 \leq h \leq 3$; $-3 \leq k \leq 3$; $-34 \leq l \leq 34$
Спостережені рефлекси	1113
незалежні рефлекси	136 (R _{int} = 0,0223)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	42
Дані/обмеження/параметри	136/0/17
Чинник добротності	0,81
Кінцеві індекси $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0348$, $wR_2 = 0,0815$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	0,254 та /- 0,139 е/Å ⁻³

Табл. Д.2.17. Дані про кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ та її уточнення

Емпірична формула	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$
Формульна маса	47,51
Температура, К	293
Довжина хвилі	0,71073 Å
Сингонія, ПГ	Тетрагональна, $P-4m2$
Параметри елементарної комірки	$a = 4,1389(4)$ Å $c = 7,1055(11)$ Å
Об'єм	121,72(3) Å ³
Z, розрахована густина	2, 1,296 (г/см ³)
Коефіцієнт абсорбції	0,05 (мм ⁻¹)
F(000)	44
Інтервал 2θ	2,9÷27,3 °
Межі $h k l$	$-5 \leq h \leq 5$; $-5 \leq k \leq 5$; $-9 \leq l \leq 9$
Спостережені рефлекси	1356
Незалежні рефлекси	182 ($R_{\text{int}} = 0,026$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	178
Дані/обмеження/параметри	182/0/19
Чинник добротності	1,44
Кінцеві індекси $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,017$, $wR_2 = 0,057$
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини	0,22 та /- 0,19 е/Å ⁻³

Додаток 3. Уточнені дифрактограми фаз

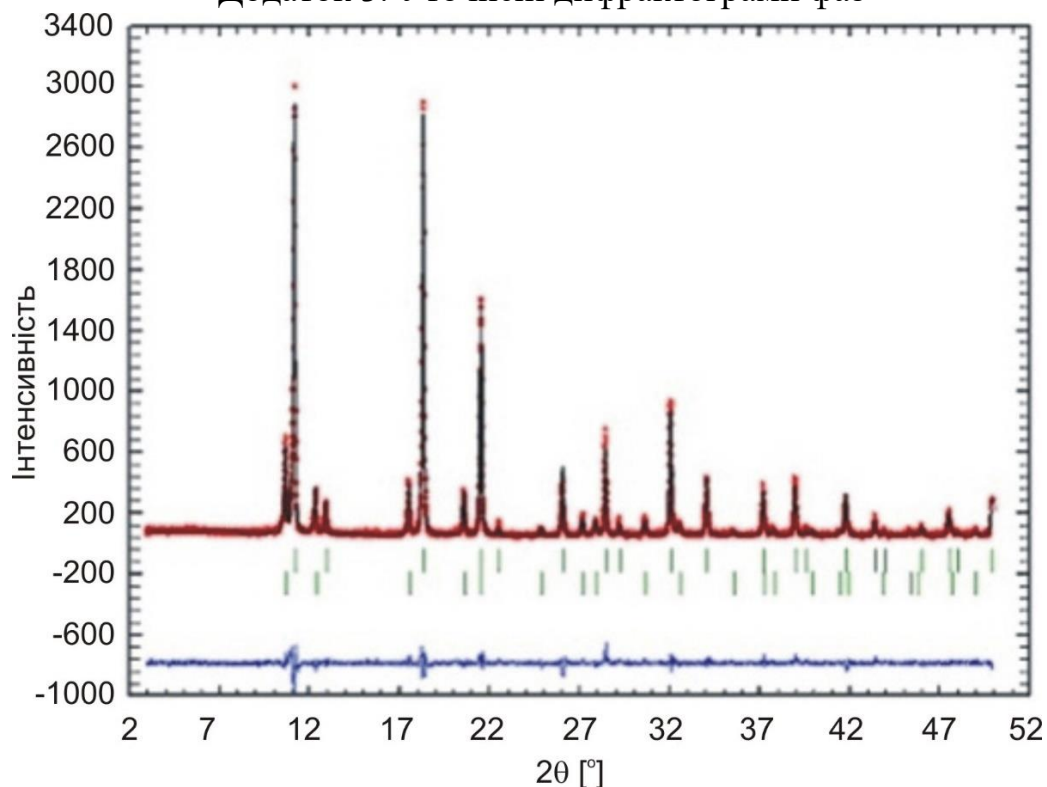


Рис. Д.3.1 Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу $\text{Li}_{55}\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{25}$

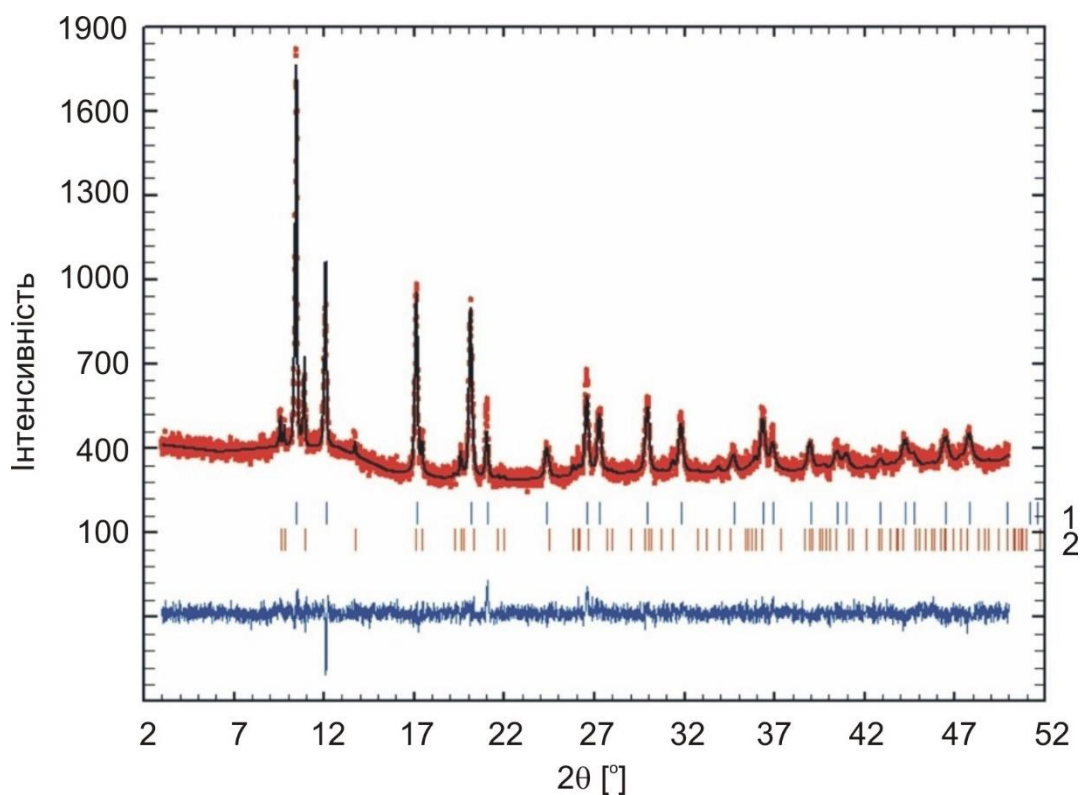


Рис. Д.3.2. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу $\text{Li}_{70}\text{Cu}_5\text{Vb}_{25}$. Фази: 1 – кубічна модифікація Li_3Vb ; 2 – гексагональна модифікація Li_3Vb

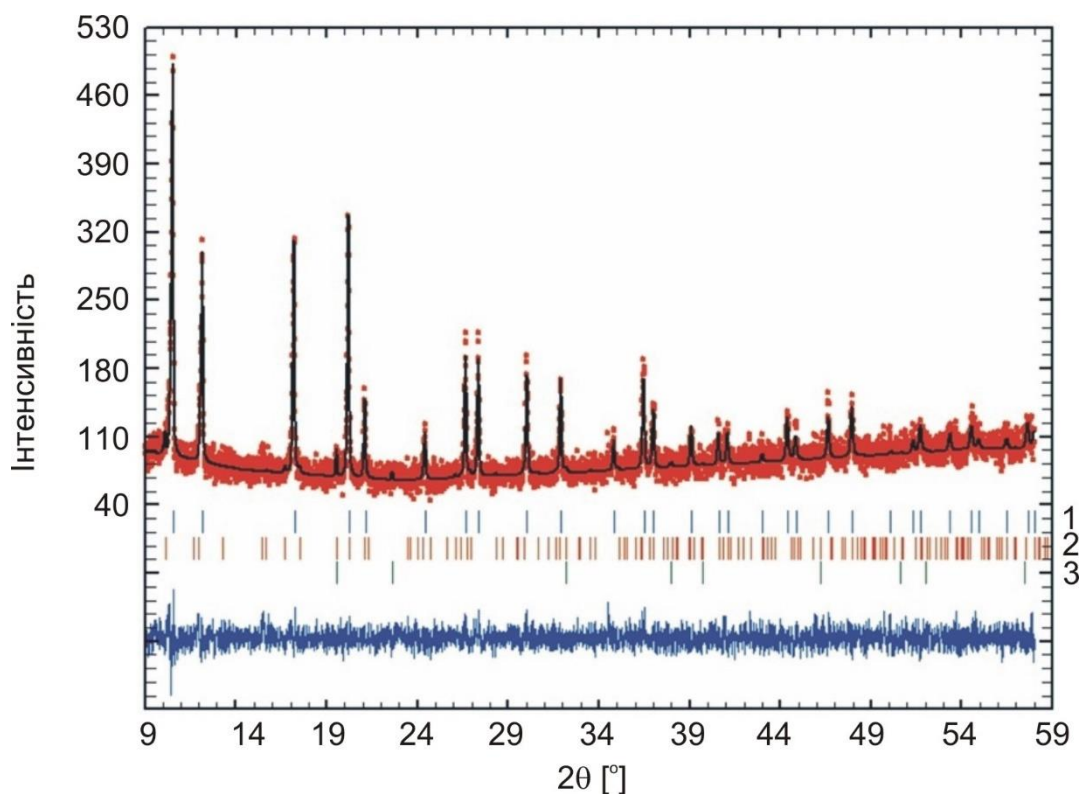


Рис. Д.3.3. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу $\text{Li}_{64}\text{Cu}_9\text{V}_{27}$. Фази: 1 – твердий розчин на основі кубічної модифікації Li_3V , наявна незначна кількість таких фаз; 2 – Li_2V ; 3 – Cu

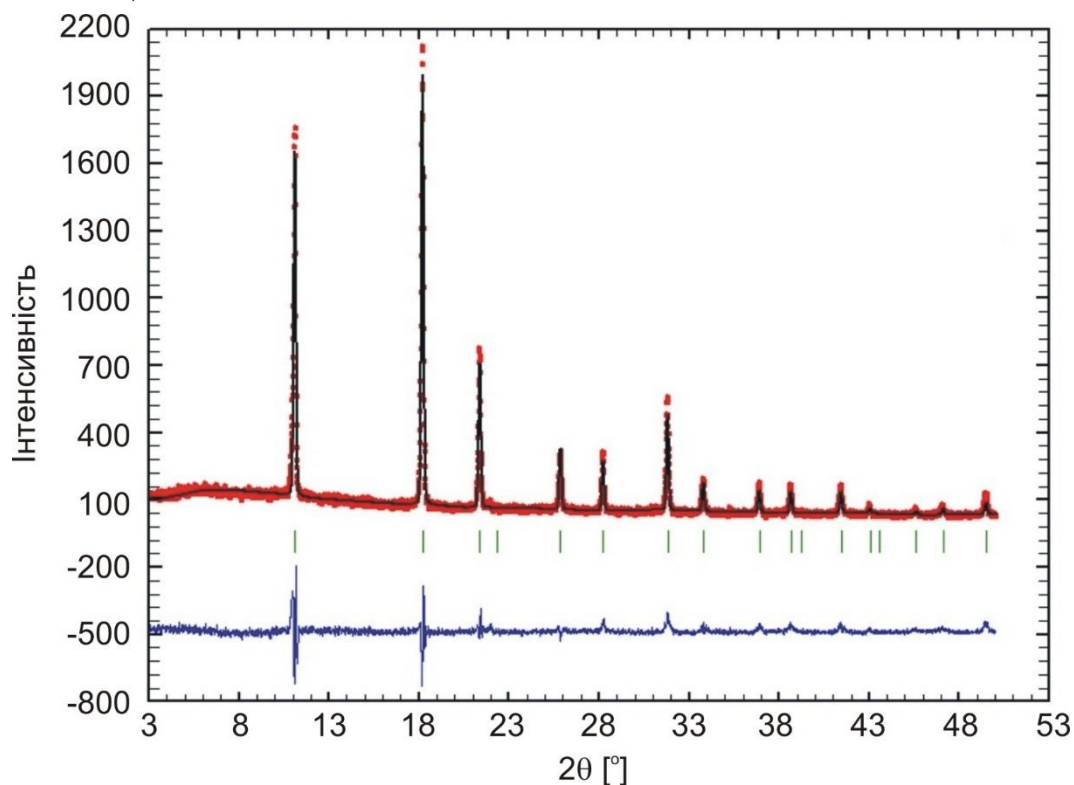


Рис. Д.3.4. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу $\text{Li}_{50}\text{Ag}_{10}\text{Al}_{40}$

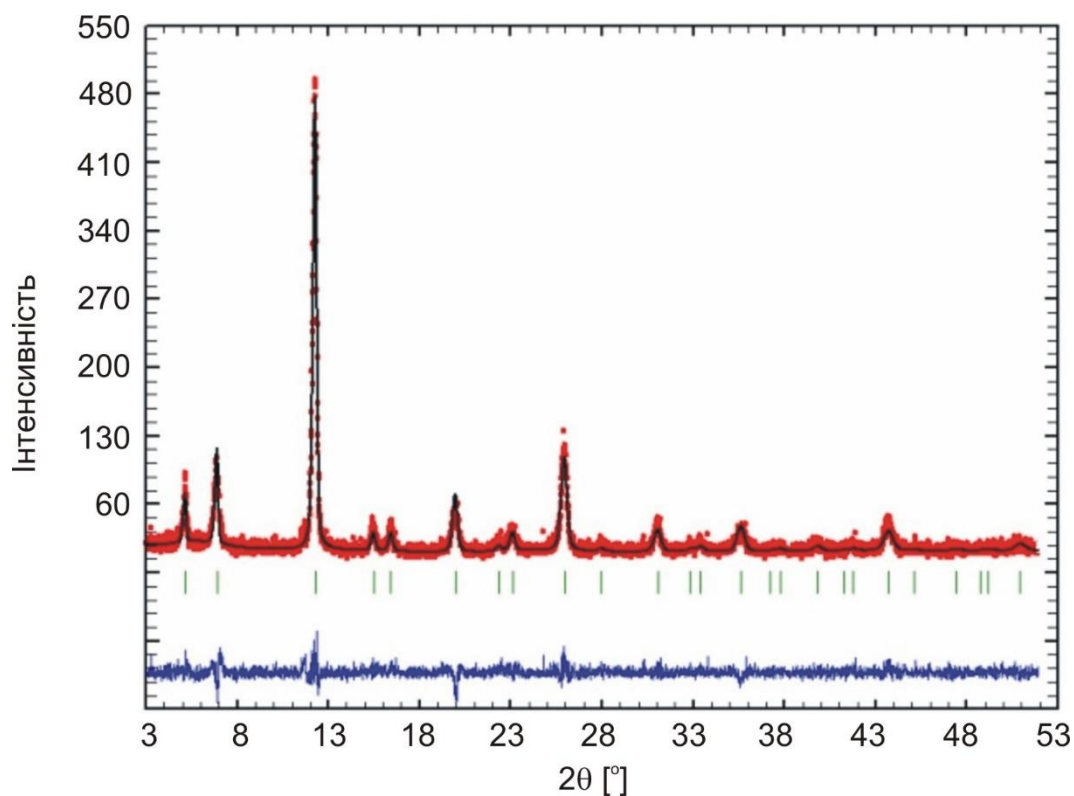


Рис. Д.3.5. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу $\text{Li}_5\text{Ag}_{62}\text{Ga}_{33}$

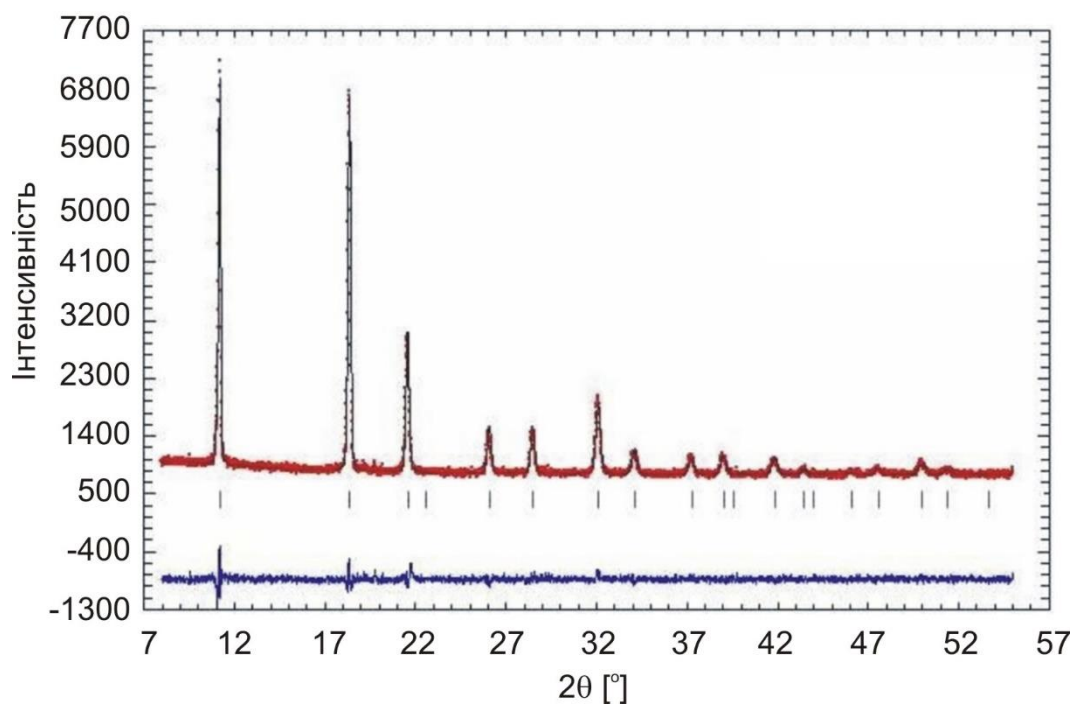


Рис. Д.3.6. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу Li_2ZnAl

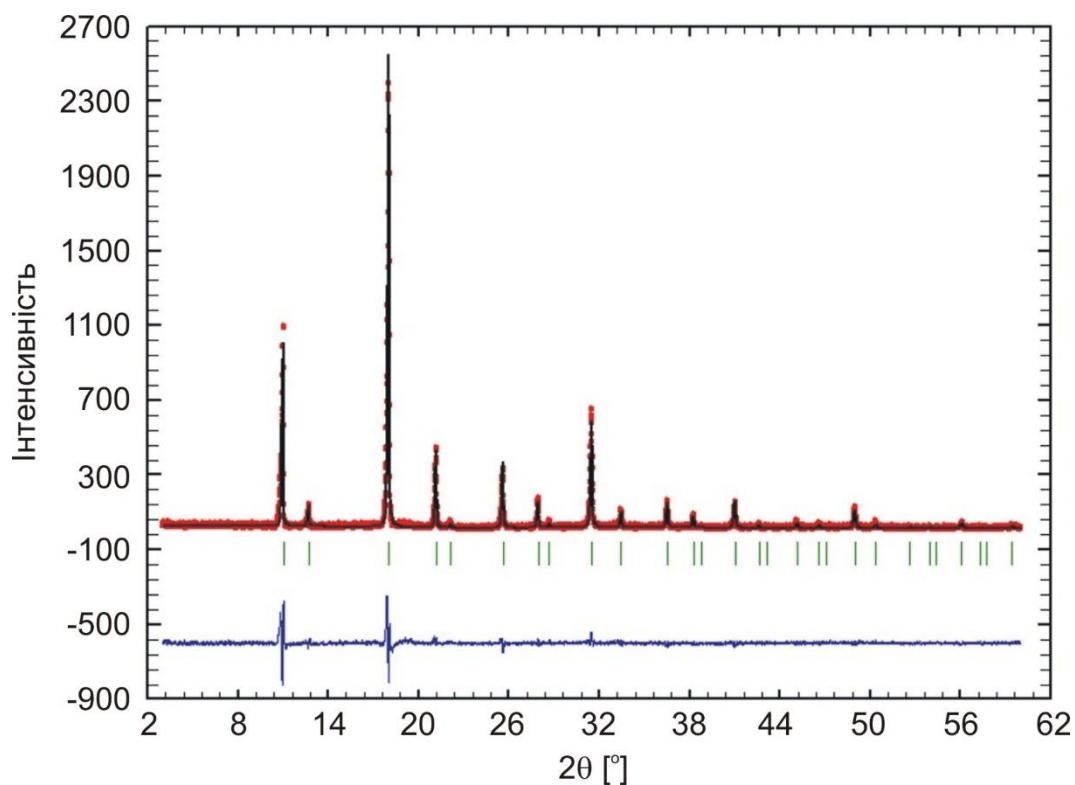


Рис. Д.3.7. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу LiCuAgSn

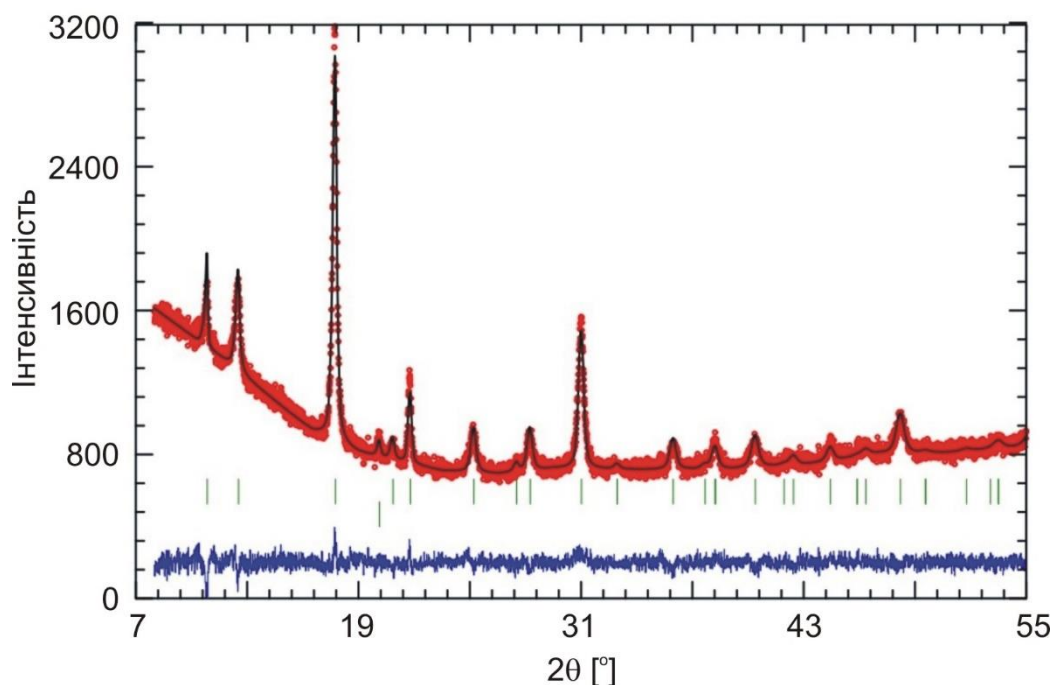


Рис. Д.3.8. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу LiAu_2In (єдиний слід іншої фази – відбиття 2 0 0 незначної домішки Au (менше 0,5% мас.)

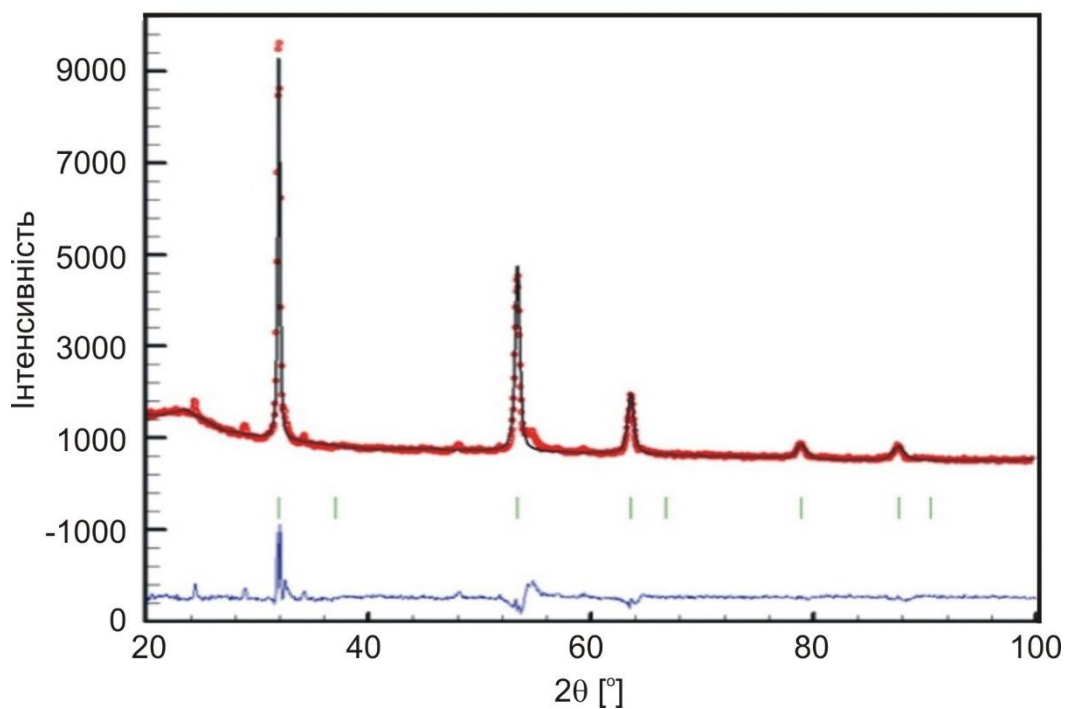


Рис. Д.3.9. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу Li_2CuGa (присутні незначні домішки іншої фази)

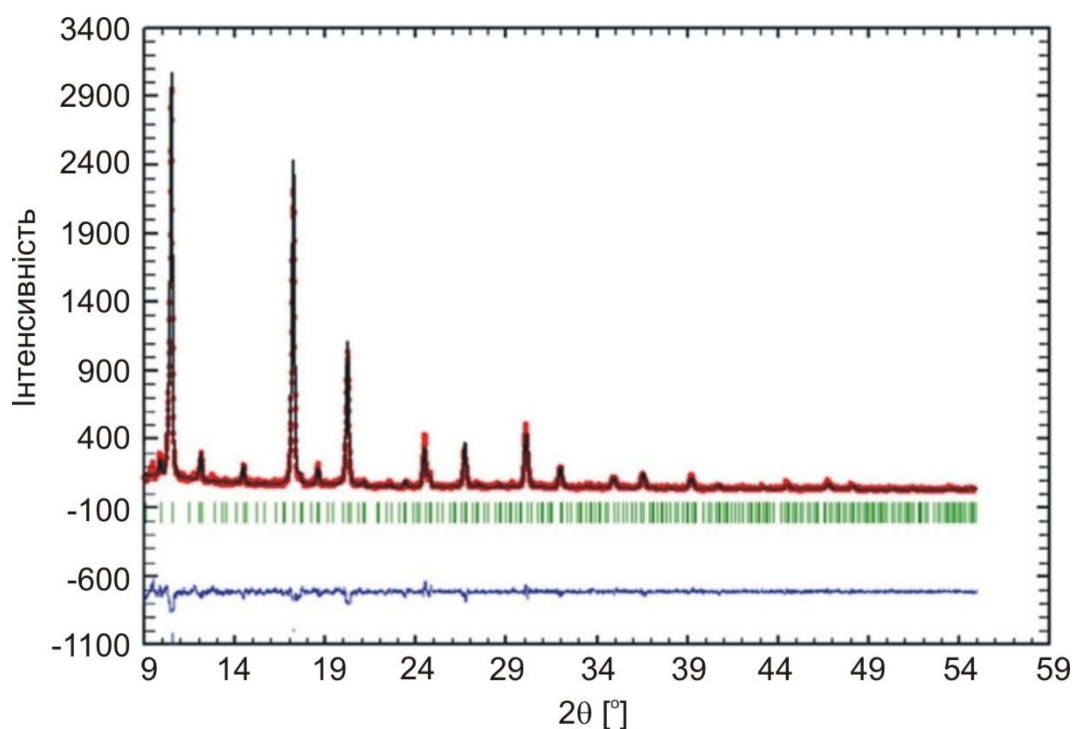


Рис. Д.3.10. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для фази складу $\text{Li}_{278}(\text{In,Ag})_{154}$

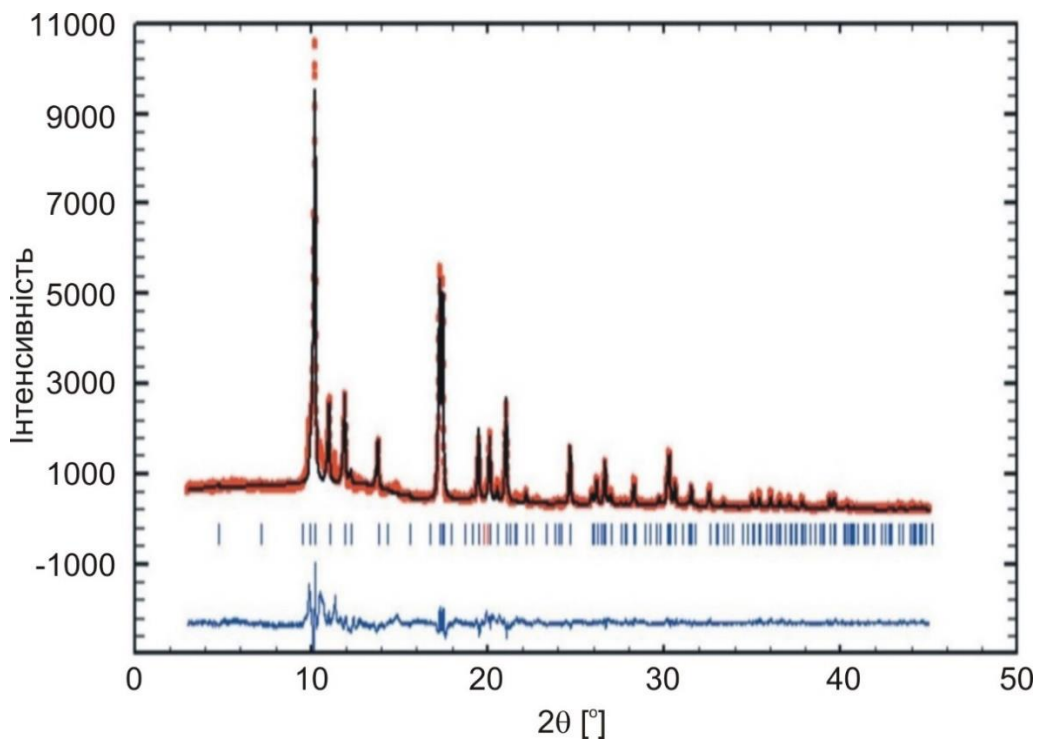


Рис. Д.3.11. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву складу $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$

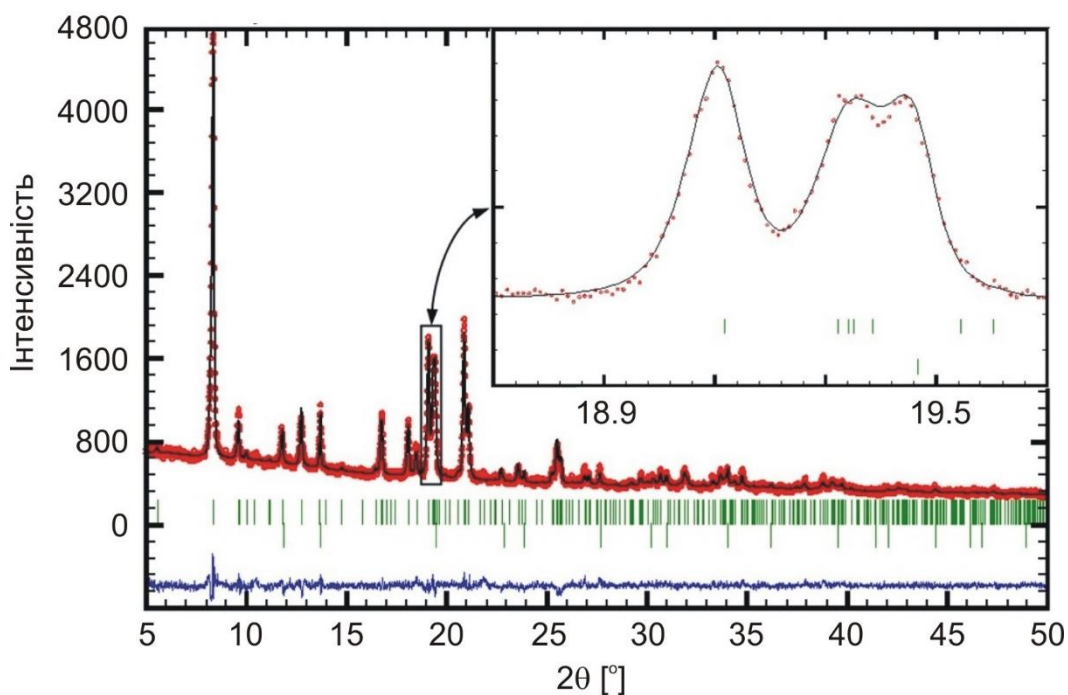


Рис. Д.3.12. Спостережена, розрахована та різницева порошкові рентгенівські дифрактограми сплаву складу $\text{Li}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Al}_{25}$ (додатковий набір Брегівських відбиттів належить сполуці LiCu_2Al (ПГ $Fm-3m$, $a = 5,93298(3) \text{ \AA}$)

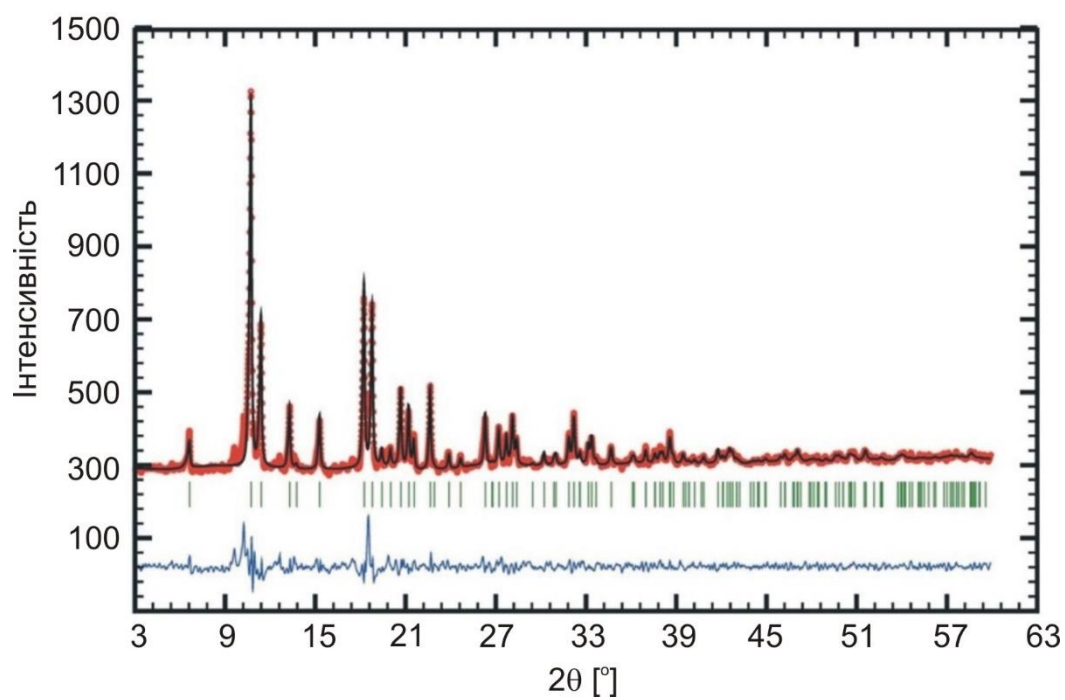


Рис. Д.3.13. Спостережена та розрахована порошкові дифрактограми разом із їхньою різницевою кривою для сплаву сплаву $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{V}$

Додаток 4. Зміни параметрів елементарних комірок фаз

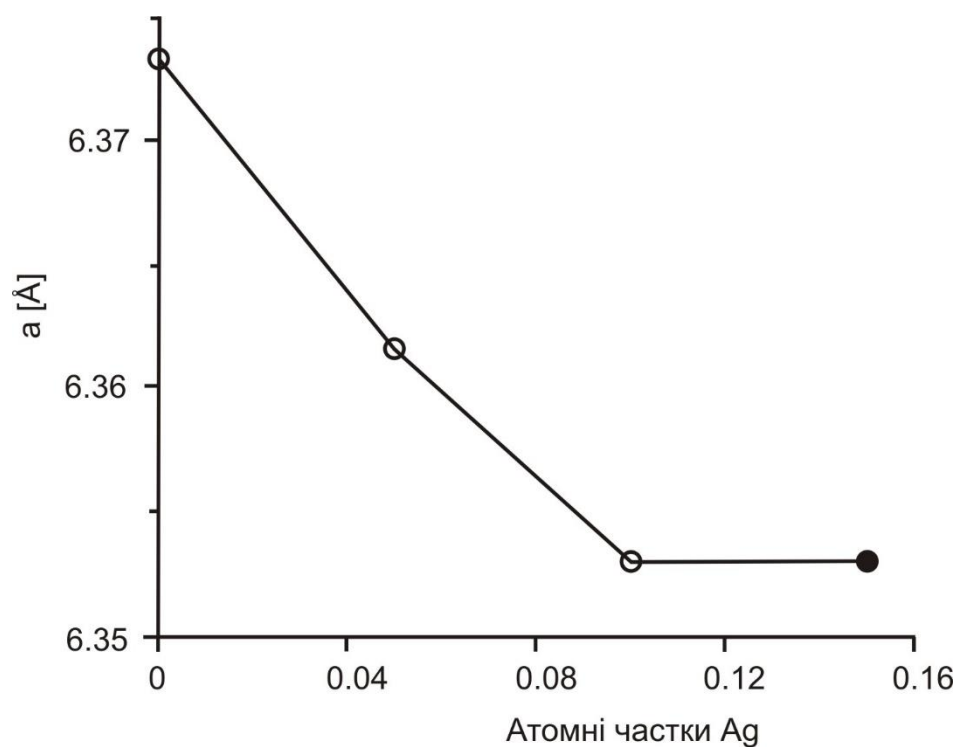


Рис. Д.4.1. Залежність зміни періодів елементарної комірки від вмісту Ag в області гомогенності твердого розчину в LiAl (СТ NaTl)

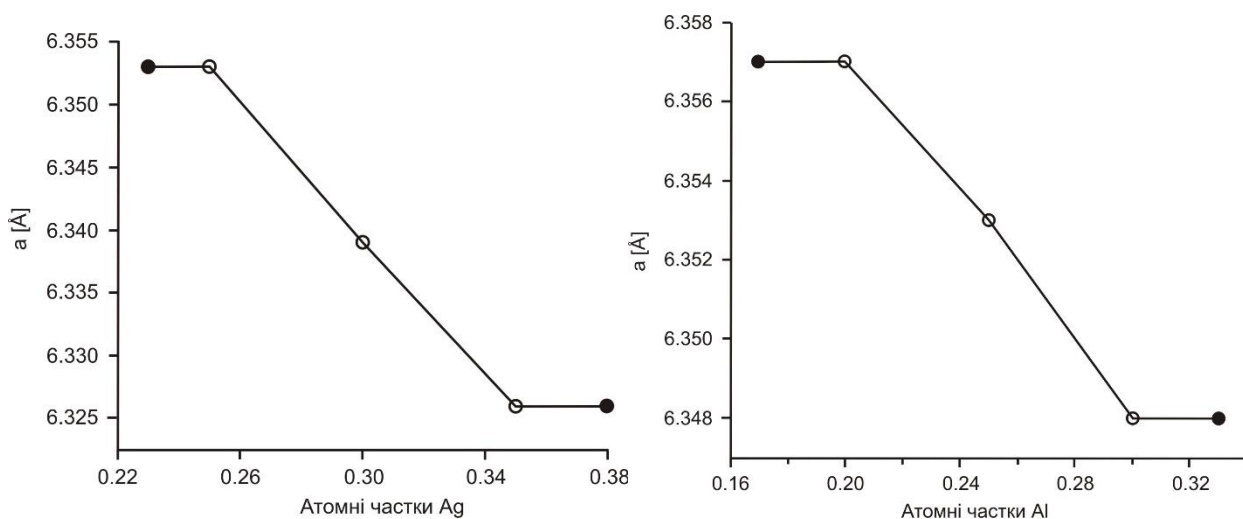


Рис. Д.4.2. Зміна періодів елементарної комірки в області гомогенності сполуки Li_2AgAl вздовж ізоконцентрат 50% літію (а) та 25% алюмінію (б)

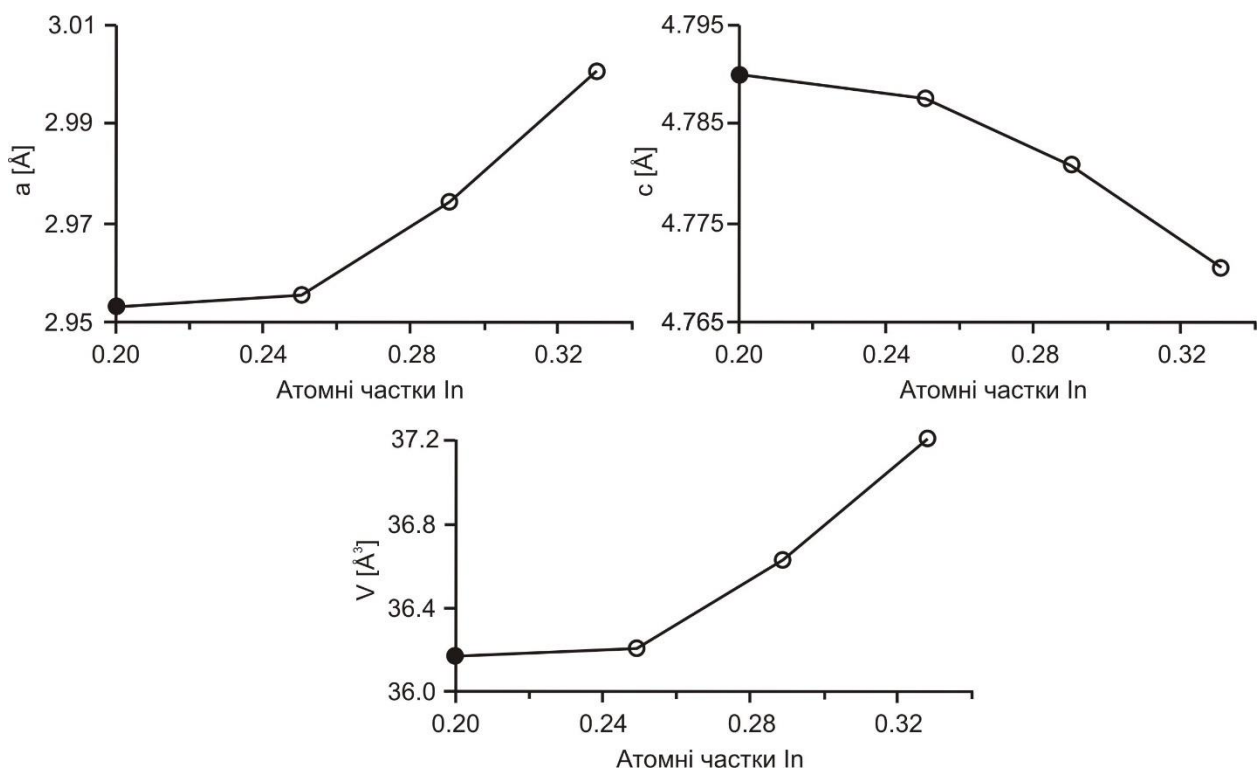


Рис. Д.4.3. Зміна параметрів елементарної комірки та об'єму елементарної комірки в області гомогенності твердого розчину на основі бінарної сполуки Ag_3In вздовж ізоконцентрати 5 ат. % Li

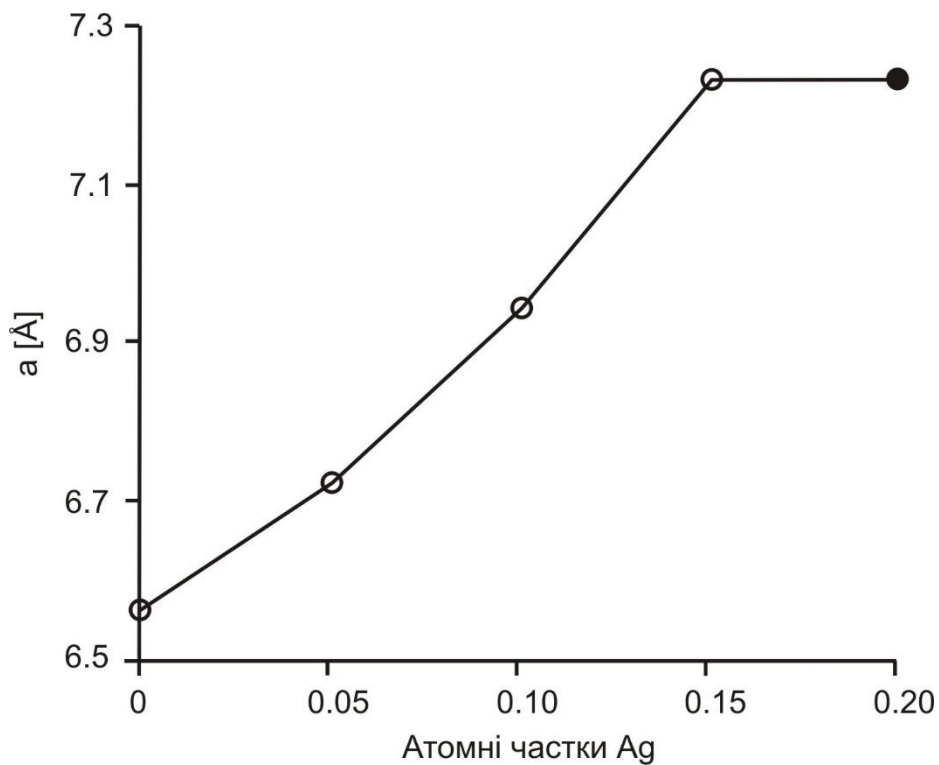


Рис. Д.4.4. Зміна параметру елементарної комірки в межах існування твердого розчину $\text{Li}_3\text{Ag}_x\text{Sb}_{1-x}$

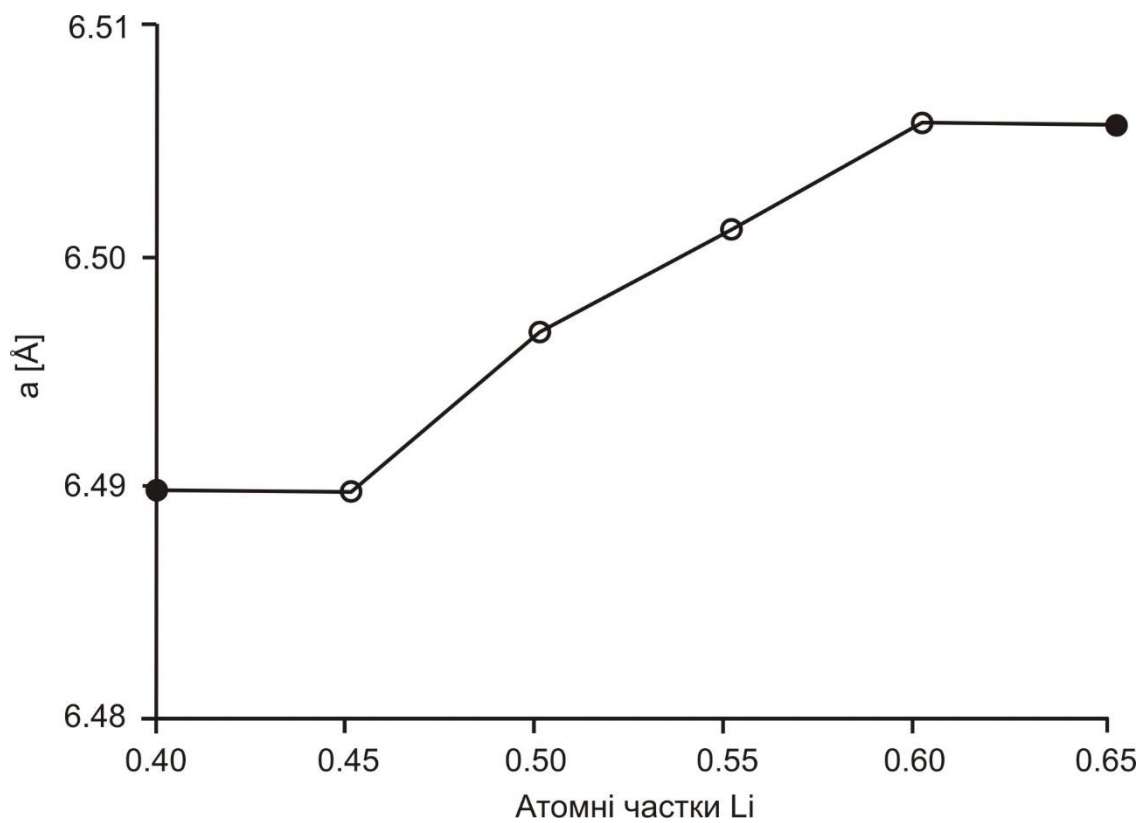


Рис. Д.4.5. Зміна параметру елементарної комірки в межах області гомогенності сполуки $\text{Li}_{2,4-1,8}\text{Al}_{0,6-1,2}\text{Sb}$