


Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України

**ДМИТРІВ ГРИГОРІЙ СТЕПАНОВИЧ**



УДК 546.3

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

02.00.01 – неорганічна хімія

02 Хімічні науки

Реферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Львів – 2023

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Опоненти:** **Пехньо Василь Іванович**, академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, директор Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України

**Барчій Ігор Євгенович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України

**Шаповал Павло Йосифович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України

Захист відбудеться « 04 » жовтня 2023 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради з присудження наукового ступеня доктора наук Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою : 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на сайті університету за посиланням <https://lnu.edu.ua/research/scientific-council-on-thesis-defence/doctoral-thesis/>

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
з присудження наукового ступеня  
доктора наук Д 35.051.10

Зіновій ЯРЕМКО

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** 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 металогібридних та літієвих хімічних джерел струму”, номер держреєстрації 0109U002077 (2009-2010 рр.); “Інтерметаліди для анодів літій-іонних та металогібридних 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 рр.); “Нові високоенергоємні електродні матеріали для літій-іонних та металогібридних акумуляторів”, номер державної реєстрації 0113U003056 (2013-2014 рр.); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями”, номер державної реєстрації 0115U003257 (2015-2017 рр.); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0118U003609 (2018-2020 рр.); “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766 (2021-2023 рр.) та українсько-німецьких проектів “Потрійні фазові діаграми, які включають фази Цинтля з структурним типом NaTl (B32)”, номер державної реєстрації 0104U009558 (2004-2005 рр.) та “Нові легкі інтерметаліди літію для акумуляторів водню“, номер державної реєстрації 0109U005600 (2009-2010 рр.).

#### **Мета і завдання 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.

#### **Основні завдання роботи:**

- 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 потрійних 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  $\text{MnCu}_2\text{Al}$ .

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  $\text{B}\cdots\text{B}$ ),  $\text{LiBC}_3$  (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).

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 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.

8. На основі спектрів оптичного відбиття з наступним порівнянням координати кольоровості  $x$  і  $y$  на кольорному просторі Міжнародної комісії з освітлення (CIE) 1931 вперше визначено кольорові інтерметаліди, які можна отримати без дорогоцінних металів і які були б привабливими для застосування:  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  (червоний,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,362$ ),  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  (жовтий,  $x = 0,412$ ,  $y = 0,382$ ),  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$  (фіолетовий,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,309$ ) та  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (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  $n = 2$ ,  $\text{Li}_2\text{Sn}$  (для блоку  $M_2X$ ),  $\text{LiAl}_2\text{Sn}$  (для блоку  $MM'_2X$ ) і  $\text{Li}_2\text{AlSn}$  (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  $\text{AlB}_2$  та СТ  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$  з СТ  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  або СТ  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  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  $\text{LiB}_2\text{C}_2$ ), ICSD 424483 (структура сполуки  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  ( $x = 0,05$ )), CCDC 1580572 (структура сполуки  $\text{LiBC}_3$ ), 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  $\text{LiAg}$ ), PCD 1229719 (структура сполуки  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ), PCD 1723949 (структура сполуки  $\text{Li}_2\text{Bi}$ ), PCD 1210437 (структура сполуки  $\text{LiAg}_2\text{In}$ ), PCD 1225508 (структура сполуки  $\text{LiAu}_2\text{In}$ ), PCD 1234992 (структура сполуки  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$ ), PCD 1234990 (структура сполуки  $\text{LiCu}_2\text{Sn}$ ), PCD 1234990 (структура сполуки  $\text{LiCu}_2\text{Sn}$ ), 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  $\text{LiBC}_3$ ), PCD 1142272 (структура сполуки  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ ), PCD 1728047 (структура сполуки  $\text{LiB}_2\text{C}_2$ ).

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 літійових 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  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  та  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$ .

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 монокристалічних 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. Рожджинською-Келбік, К. Ключаяк (отримання масивів монокристалічних 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 допомогі 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 конверсаторіумі (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 квантилів (Q1 і Q2) та п'ять публікацій у виданнях, віднесених до третього квантилю (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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, основні завдання, об'єкт та предмет дослідження, відображено зв'язок теми з науковими програмами і темами, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача та проілюстровано апробацію результатів роботи.

**У першому розділі** наведений огляд літератури про діаграми стану подвійних систем Li-*d*-метал і Li-*p*-елемент III-V груп (крім N, P, As) та кристалографічні характеристики бінарних сполук літію з *d*-металами і *p*-елементами. Аналіз подвійних систем літій – *d*-метал показав наскільки різноманітною є ця взаємодія. Зокрема, для подвійних систем літію 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 літію 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 69 бінарних сполук елементів III та IV груп з літієм 37 кристалізуються у власних структурних типах, а ще 11 є ізоструктурними до представників цих нових структурних типів. Винятком в системах літію з *p*-елементів з є фази Цинтля CT NaTl, 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.

Проаналізована також література про наявні ізотермічні перетини діаграм стану потрійних систем Li-*T-M* та Li-*M-M'* (*T* – *d*-метал, *M* – *p*-елемент) та кристалографічні характеристики тернарних сполук літію з *d*-металами і *p*-елементами. Для 25 систем побудовано ізотермічні перетини в повному концентраційному інтервалі, для 7 систем частково вивчено фазові рівноваги і ще для 89 систем наявна інформація про існування тернарних сполук. Аналіз структурних типів, в яких кристалізуються тернарні сполуки 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 нових структурних типів і рекордсменами є системи з силіцієм (18) германієм (12) та станумом (12). З цих 50 нових 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 NaPt, 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 Li<sub>2</sub>AgSb та Cu<sub>2</sub>MnAl в яких загалом кристалізуються 41 та 40 сполук в системах Li-*T-M* та 3 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.

У **другому** розділі наведено характеристики вихідних речовин і описано методику експериментальних досліджень:

- виготовлення зразків (сплавляння в електродуговій печі, сплавляння в муфельній печі в залізних тиглях, сплавляння в індукційній печі в танталових тиглях) та їхня термічна обробка;

- рентгенівський фазовий аналіз;
- уточнення кристалічної структури сполук методом порошку;
- *in situ* високотемпературна порошкова дифракція;
- визначення кристалічної структури сполук методом монокристалу;
- розрахунок електронної структури;
- електрохімічні дослідження сплавів;
- електрохімічне літування-делітування сплавів;
- диференційна скануюча калориметрія;
- отримання спектрів оптичного відбиття.

У **третьому** розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг в подвійних та потрійних системах, а також описано окремі тверді розчини на окремих перетинах.

Особливої уваги заслуговує уточнення діаграми стану подвійної системи Li-Vi (рис.1а), в якій виявлено нову сполуку Li<sub>2</sub>Vi, для якої визначено структуру

рентгенівською дифракцією монокристалу, яка кристалізується в структурному типі  $Mg_2Ga$  (просторова група  $P-6_2c$ ,  $a = 8,0712(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8352(3) \text{ \AA}$ ) а також за допомогою методів *In situ* високотемпературної порошкової дифракції та диференційної скануючої калориметрії визначено що вона розкладається на  $Li_3Bi+LiBi$  за температури  $211(2) \text{ }^\circ\text{C}$ . Також було запропоновано уточнення до діаграми стану подвійної системи  $Li-Ag$  (рис.1б), для якої за допомогою методу *In situ* високотемпературної порошкової дифракції зафіксовано фазовий перехід між кубічним структурним типом  $CsCl$  та тетрагональним  $UPb$  не лише для номінального складу  $LiAg$  а й для області гомогенності фази  $\beta$ .

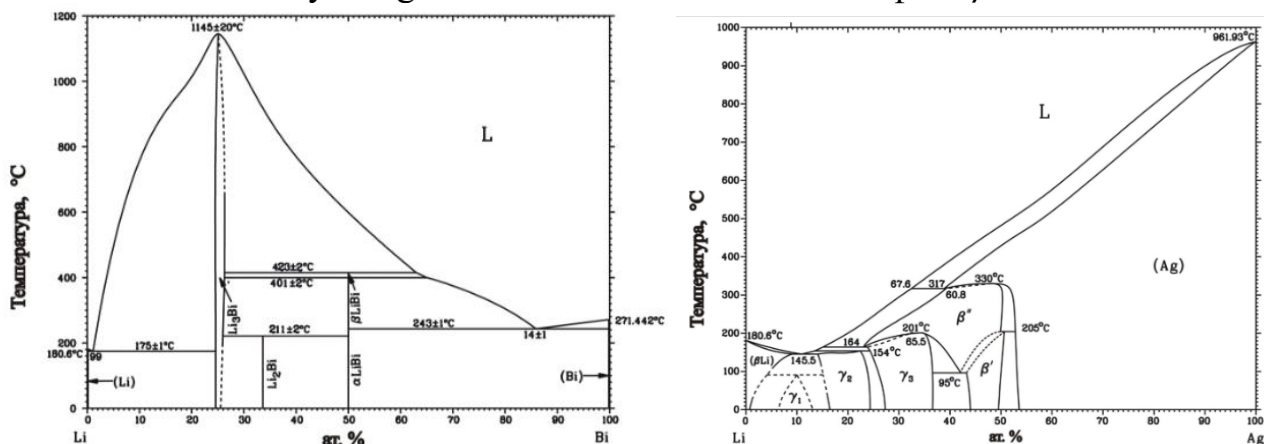


Рис. 1. Уточнені фазові діаграма системи  $Li-Bi$  (а) та  $Li-Ag$  (б).

Було побудовано та уточнено ізотермічні перетини потрійних систем  $Li-Zr-Si$ ,  $Li-Cu-Al$ ,  $Li-Cu-Bi$ ,  $Li-Ag-Al$ ,  $Li-Ag-Ga$ ,  $Li-Ag-In$ ,  $Li-Ag-Sn$ ,  $Li-Ag-Sb$ ,  $Li-B-C$  та  $Li-Al-Sb$ , які згодом було узагальнено, і на прикладі системи  $Li-Ag-In$  запропоновано новий підхід до експресного визначення фаз, про що описано в восьмому розділі.

Серед досліджених твердих розчинів окремо варто згадати серію розчинів між фазами Цинтля структурного типу  $NaTl$  на перетині  $LiZn-Li(Al,Ga,In)$ . На цій серії було показано вирішальну роль розмірного фактору: якщо для алюмінію та галію мало місце утворення неперервних рядів твердих розчинів, то у випадку індію було чітко зафіксовано двохфазну область між двома обмеженими твердими розчинами (рис. 2). Також було встановлено існування неперервних рядів твердих розчинів у почетвірній системі  $Li-Cu-Ag-Sn$  між фазами Гейслера  $LiCu_2Sn$  та  $LiAg_2Sn$  (структурний тип  $MnCu_2Al$ ).

У **четвертому розділі** проведено аналіз кристалічної структури сполук, які утворюються у досліджуваних системах. Нові структурні типи були розглянути згідно класифікації П.-Б. Крип'якевича. Усі сполуки, для яких була визначена кристалічна структура належать до чотирьох класів: 2-го, 5-го, 8-го та 10-го.

До Класу 2 (координаційний багатогранник атомів найменшого розміру – ромбододекаедр) належать найпоширеніші структурні типи, які вже згадувались в другому розділі, а саме  $MnCu_2Al$  (фаза Гейслера) та  $Li_2AgSb$  (впорядкований варіант фази Цинтля структурного типу  $NaTl$ ). В досліджуваних системах представниками структурного типу  $MnCu_2Al$  (просторова група  $Fm-3m$ ) є:  $LiAg_2In$  ( $a = 6,5696(3) \text{ \AA}$ ),  $LiAu_2In$  ( $a = 6,4982(8) \text{ \AA}$ ),  $LiCu_2Ga$  ( $a = 5,8964(8) \text{ \AA}$ ),  $LiCu_2Sn$  ( $a$

= 6,191(1) Å),  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  ( $a = 6,3002(2)$  Å),  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$  ( $a = 6,5933(2)$  Å),  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  ( $a = 5,9177(2)$  Å),  $\text{Li}_2\text{AlSb}$  ( $a = 5,8964(8)$  Å), а представниками структурного типу  $\text{Li}_2\text{AgSb}$  (просторова група  $F-43m$ ):  $\text{Li}_2\text{ZrGa}$  ( $a = 6,1846(1)$  Å) та  $\text{Li}_2\text{CuGa}$  ( $a = 6,0942(7)$  Å). Наступними сполуками, структури яких належать до Класу 2 є сполуки  $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$  та  $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$  (просторова група  $F-43m$ ,  $a = 20,089(2)$  Å (для першої сполуки) та  $a = 19,9970(2)$  Å для другої сполуки). Кристалічні структури цих сполук дуже близько споріднені з попередніми структурними типами, які були розглянуті вище: фази Гейслера, фази Цинтля, структурний тип  $\text{NaTl}$  (і впорядкований тернарний структурний тип  $\text{Li}_2\text{AgSb}$ ) а також структурним типом  $\text{CsCl}$ : усі вони виводяться із структурного типу  $W$ . Структурний  $\text{CsCl}$  утворюється внаслідок впорядкованого заміщення атомів вольфраму атомами різних сортів, фази Гейслера та фаза Цинтля, структурний тип  $\text{NaTl}$ , утворюються внаслідок подвоєння параметрів елементарної комірки структурного типу  $W$  та одночасного впорядкованого заміщення атомів вольфраму атомами різних сортів, а структурний тип  $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$  та ізоструктурна сполука  $\text{Li}_{280}\text{Au}_{22}\text{In}_{130}$  утворюються внаслідок шестикратного збільшення параметрів елементарної комірки структурного типу  $W$  і також перерозподілу сортів атомів в правильних системах точок (або потроєння параметрів елементарної комірки фази Гейслера чи фази Цинтля з перерозподілом сортів атомів). Останнім представником Класу 2 в цій роботі є новий структурний тип  $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ . Його особливістю в порівнянні з попередніми структурними типами є те, що він не належить до кубічної сингонії: (просторова група  $P-3m1$ ,  $a = 4,7170(7)$  Å,  $c = 17,077(3)$  Å). Детальний кристалографічний аналіз усіх нових структурних типів проведено у восьмому розділі.

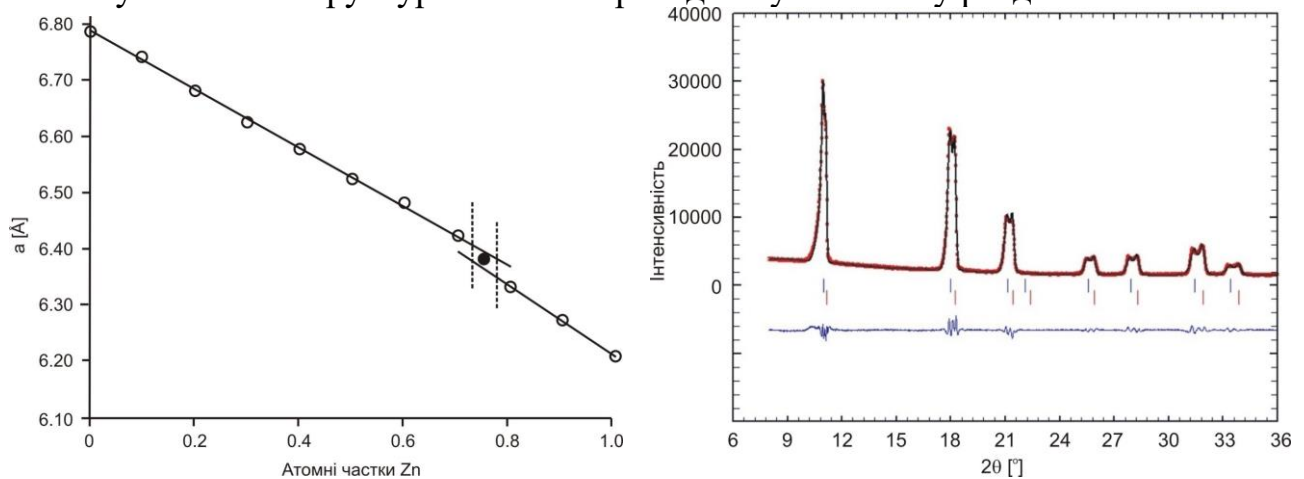


Рис. 2. Зміна параметрів комірки та утворення двохфазного сплаву між твердими розчинами  $\text{In}$  в  $\text{LiZn}$  та  $\text{Zn}$  в  $\text{LiIn}$

До Класу 5 (координаційний багатогранник атомів найменшого розміру – ікосаедр) належать нові структурні типи  $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$  ( $x = 3,2$ ) (просторова група  $P4/mbm$ ,  $a = 12,696(2)$  Å,  $c = 4,982(1)$  Å),  $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$  ( $x = 1,16$ ) (просторова група  $P6_3/mmc$ ,  $a = 4,935(1)$  Å,  $c = 18,380(4)$  Å),  $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$  (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4,9484(7)$  Å,  $b = 8,4367(7)$  Å,  $c = 29,171(1)$  Å),  $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$  (просторова група  $R-3m$ ,  $a = 4,9301(8)$  Å,  $c = 27,561(6)$  Å) та  $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ , який можна розглядати як перехідну між Класом 5 та Класом 8.

До Класу 8 (координаційний багатогранник атомів найменшого розміру – тетрагональна призма з можливими додатковими атомами) належать нові структурні типи  $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$  ( $x = 0,17$ ,  $y = 0,12$ ) (просторова група  $P2_1/m$ ,  $a = 3,701(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,669(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,581(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,70(3)^\circ$ ),  $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$  (просторова група  $Cmcm$ ,  $a = 3,769(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,898(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,757(1) \text{ \AA}$ ) та  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$  (просторова група  $R3m$ ,  $a = 4,4603(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,3197(11) \text{ \AA}$ ).

До Класу 10 (координаційний багатогранник атомів найменшого розміру – тригональної призми з можливими додатковими атомами) належать як сполуки відомих структурних типів, таких як  $\text{ZnLi}_2\text{Si}$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{YLiSn}$ ,  $\text{AlB}_2$  так і нові структурні типи:  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  ( $x = 0,05$ ) (просторова група  $Pmma$ ,  $a = 9,325(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,198(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,043(3) \text{ \AA}$ ),  $\text{LiBC}_3$  (просторова група  $P-6m2$ ,  $a = 2,5408(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,5989(9) \text{ \AA}$ ),  $\text{LiB}_2\text{C}_2$  ( $P6_3/mmc$ ,  $a = 2,5930(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,680(1) \text{ \AA}$ ) та  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  (просторова група  $P-4m2$ ,  $a = 4,1389(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,1055(11) \text{ \AA}$ ), який можна вважати перехідною між Класом 10 та Класом 13.

На рис. 3. приведено приклади елементарних комірок та координаційних багатогранників атомів у структурах сполук усіх чотирьох класів.

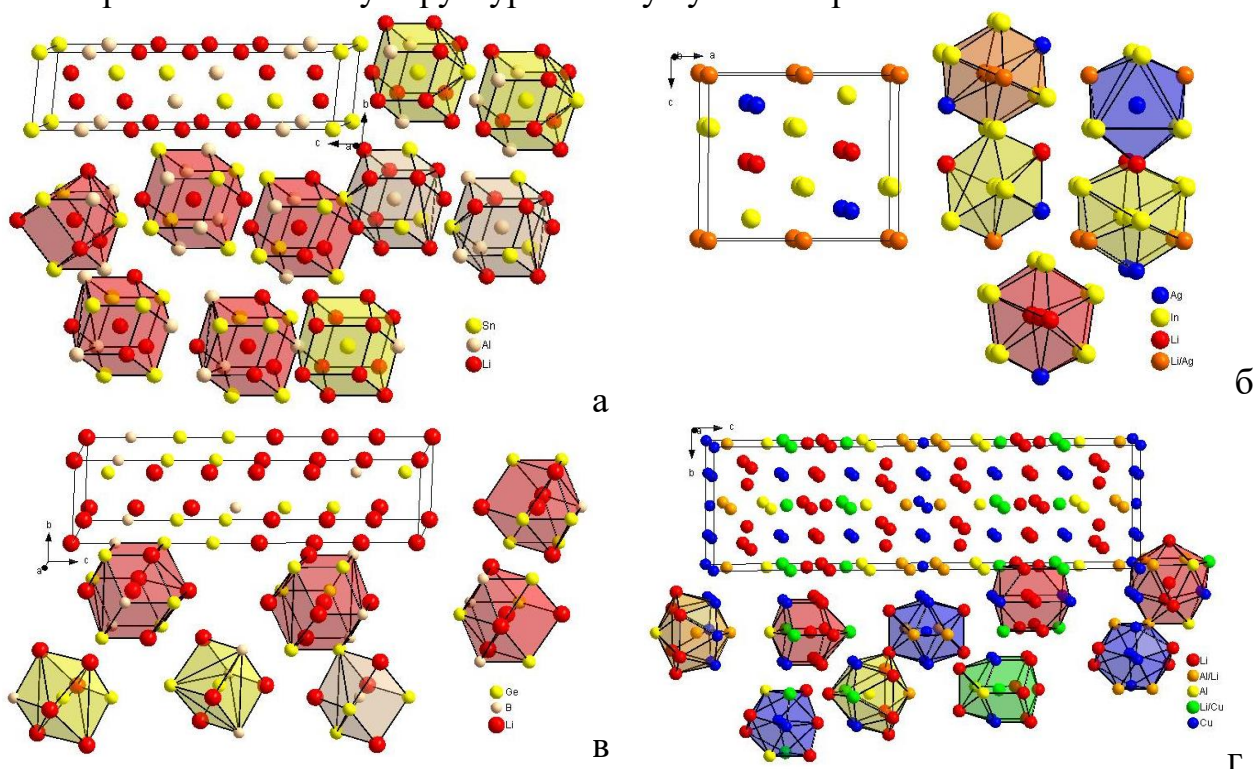


Рис. 3. Елементарні комірки та координаційні багатогранники атомів в структурах сполук  $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ , клас 2 (а)  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  ( $x = 0,05$ ), клас 10 (б);  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ , клас 8 (в);  $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ , клас 5 (г)

**П'ятий розділ** присвячено електрохімічному дослідженню сплавів систем  $\text{Li-Zn-Al}$  та  $\text{Li-Ag-In}$ . У випадку системи  $\text{Li-Zn-Al}$  досліджувались сплави з неперервного ряду твердих розчинів  $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$  як анодний матеріал в літій-йонних акумуляторах в двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії "Swagelok-cell". Найвище значення ємності майже до 500 мАгод/г спостерігалось для сплаву з  $x = 0,2$  і саме для нього було проведено комплексне дослідження, зокрема анодний матеріал тестувався як в напівелементі з надлишком літію як

протиелектродом, так і в повній літій-іонній комірці з  $V_2O_5$  як матеріалом активного катоду зі стандартним електролітом 1 М  $LiPF_6$  у суміші 1:1 етиленкарбонату і диметилкарбонату. На відміну від напівелементу, ємність повного літій-іонного елемента  $Li(Zn_{0,2}Al_{0,8})$ //електроліт// $V_2O_5$  постійно зменшувалась аж до майже 50 мАгод/г, що вказувало на постійне споживання “вільного”  $Li$ , який може обмінюватися між катодом і анодом. Також були протестовані інші електроліти: 1 М  $LiPF_6$  у суміші 1:2 етиленкарбонату і диметилкарбонату та 0,7 М літій біс(оксалато)борат у суміші 1:1 етиленкарбонату і етилметилкарбонату. Найкращу динаміку анодний матеріал  $Li(Zn_{0,2}Al_{0,8})$  проявляв в електроліті 1 М  $LiPF_6$  у суміші 1:2 етиленкарбонату і диметилкарбонату (зберігалась вища ємність впродовж більшості циклів). Наступним кроком було дослідження кристалічних структур електродних матеріалів  $Li(Zn_zAl_{1-z})$  з технічним графітом і зв'язуючою речовиною полівініліденфторидом досліджували за допомогою рентгенівської порошкової дифракції у різних станах втоми. Після циклювання параметри елементарних комірок залишаються подібними, але розміри кристалітів значно зменшуються для всіх складів. Вузких піків не залишалось, що вказує на те, що всі частинки в електроді брали участь у електрохімічному процесі. 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  $0,4$  виявлено співіснування двох фаз Цинтля зі складами, близьким до  $LiAl$  і  $LiZn$  (що оцінено за параметрами елементарних комірок), свідчить про розкладання матеріалу електрода. Це можна побачити на рис. 4.

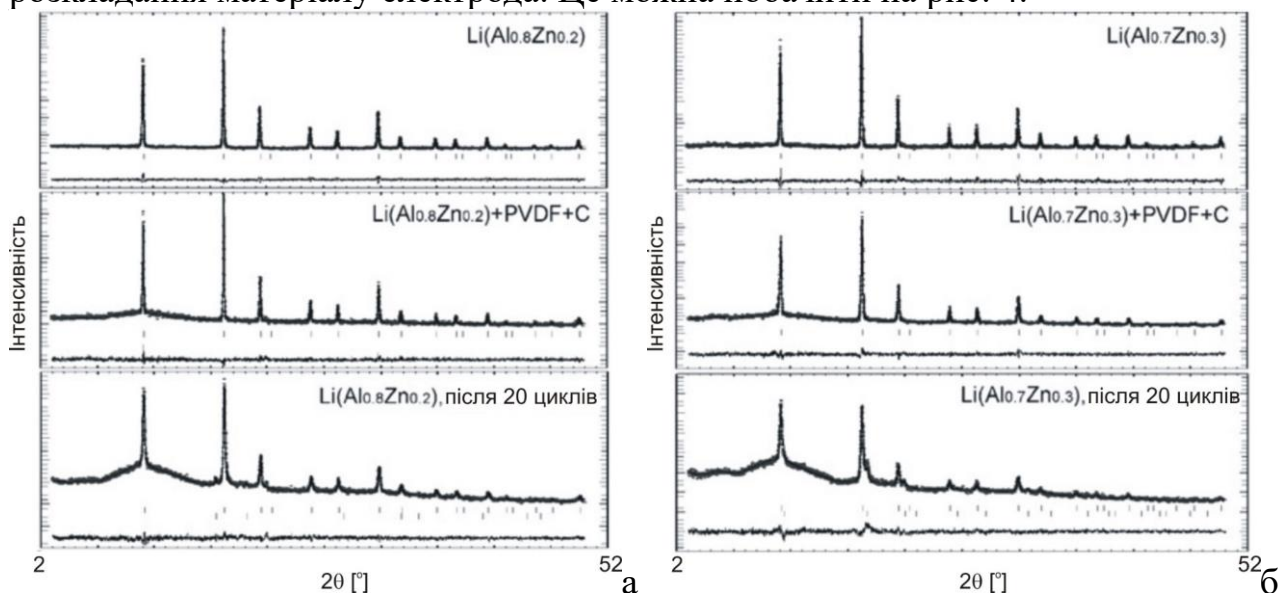


Рис. 4. Спостережувані та розраховані дифракційні картини разом із їхніми різницеєвими кривими для  $Li(Zn_{0,2}Al_{0,8})$  (а) і  $Li(Zn_{0,3}Al_{0,7})$  (б). Позначки вказують положення відбиттів від СТ  $NaTi$ , для  $z = 0,2$  після 20 циклів додатково від  $Al$  (нижня лінія) і для  $z = 0,3$  після 20 циклів від  $LiAl$  (верхня) і  $LiZn$  (нижня)

Покращити функціональність анодних матеріалів на основі інтерметалічних сполук можна додаванням композитних добавок, а саме карбонових нанотрубок та активаторів.

В системі Li-Ag-In було проведено вивчення процесу електрохімічного делітування за допомогою синхротронної рентгенографії *in situ* анодного матеріалу, який складався з найбагатшої на літій фази  $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$ . Фазовий аналіз картин синхротронної дифракції дозволив виявити шість етапів. На 1-му етапі після розкладу фази  $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$  (до 0,67 В) спостерігались лише відбиття від фази Цинтля структурного типу NaPt з обширного твердого розчину Ag в бінарній сполуці LiIn, на другому етапі співіснували дві фази: фази Цинтля та фаза Гейслера,  $\text{LiAg}_2\text{In}$ . Далі з'являлись відбиття, які належали фазі  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  ( $x = 0,05$ ). На 3-му (0,68 В) і 4-му (0,72 В) етапах з'являлись додаткові фази In і  $\text{AgIn}_2$ , відповідно. При 0,75 В зникла фаза Цинтля. При 2 В залишились дві фази із співвідношенням фаз 37 % In і 63 %  $\text{AgIn}_2$ , які вже не містили літій. Цей експеримент ліг в основу запропонованого експресного методу визначення фаз в потрійних системах, які містять літій, який буде описано у восьмому розділі.

**Шостий розділ** присвячений розрахунку електронної структури за допомогою методу TB-LMTO-ASA у наближенні атомних сфер, використовуючи експериментальні кристалографічні дані для деяких нових структурних типів. Розрахунки проводили на впорядкованих моделях, замінюючи статистичні суміші атомами, яких в статистичних сумішах було більше. Для досліджених сполук були побудовані функції локалізації електронів, розраховані густини станів та Гамільтоніани заселеності кристалічних орбіталей. Зокрема, завдяки аналізу функції локалізації електронів можна виокремити різні способи взаємодії між атомами. В структурних типах  $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$ ,  $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$  ( $x = 1,16$ ),  $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$  та  $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$  ( $x = 3,2$ ) поряд з переважно металічним типом зв'язку спостерігається незначна ковалентна взаємодія Al-Al, на що вказує максимальні значення функції локалізації електронів між цими атомами, як на приклад в структурі  $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$  (рис. 5а). В структурі сполуки  $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$  ковалентна взаємодія між атомами алюмінію відсутня (рис. 5б). На відміну від структур сполук з системи Li-Cu-Al, у структурі сполуки  $\text{Li}_2\text{AgIn}_3$  утворюються хвилеподібні поліаніонні ланцюги з атомів In, мінімальна концентрація електронної густини спостерігається на атомах Li (рис. 5в), тоді як у структурі сполуки  $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$  спостерігається утворення зигзагоподібних полікатионних ланцюгів із атомів Li та Zr, які взаємочергуються, при цьому поліаніонні ланцюги в структурі сполуки  $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$  не утворюється (рис. 5г). У системі Li-B-C у сполуках  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  та  $\text{LiBC}_3$  спостерігається утворення гетероатомних поліаніонів, тоді як на атомах літій значення функції локалізації електронів прямує до нуля, що означає утворення полікатиону. Відмінність між цими двома сполуками полягає у формі поліаніонів та полікатионів: якщо у випадку  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  вони є у вигляді ланцюгів (рис. 6), то у випадку  $\text{LiBC}_3$  вони утворюють шари (рис. 7). Найкраще утворення гетерополіаніонів та літієвих

полікатіонів видно на прикладі сполук  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{V}$  та  $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$  (рис. 8). В обох випадках і полікатіони і поліаніони мають зигзагоподібну форму.

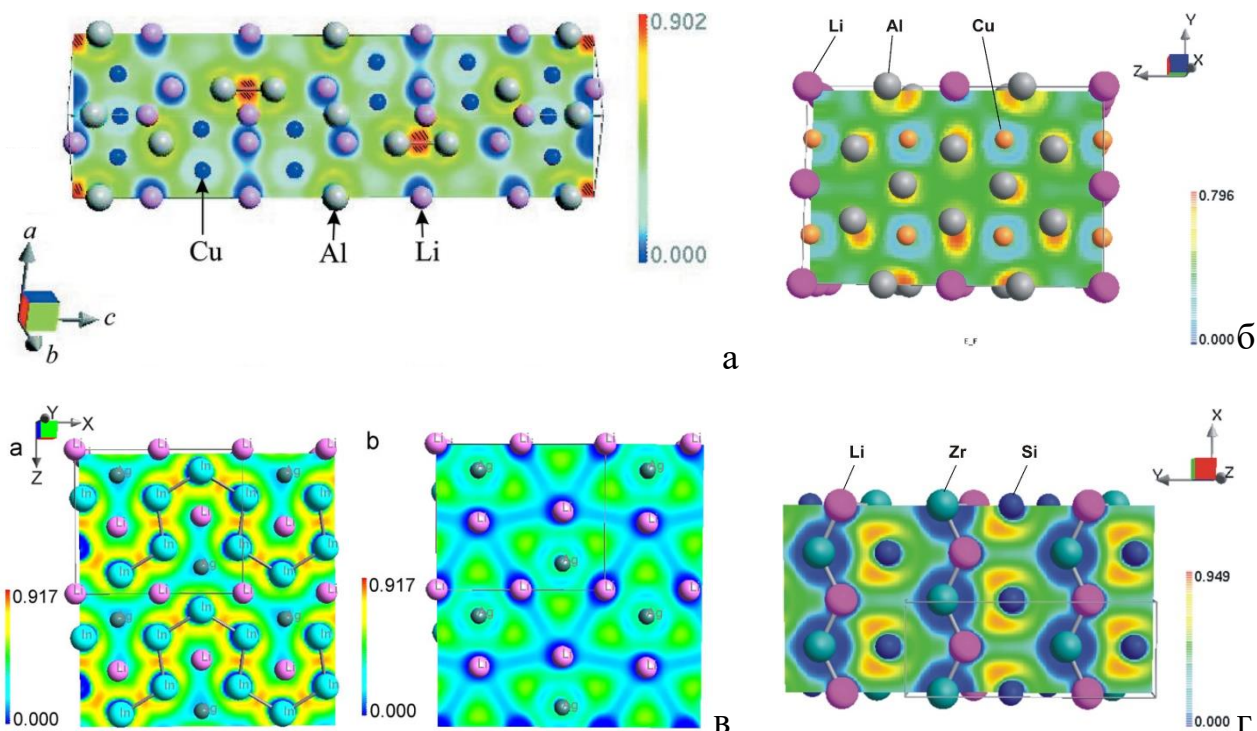


Рис. 5. Зображення функції локалізації електронів для  $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$  (а),  $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$  (б),  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  при  $y = 1/2$  (а) та  $y = 0$  (б) (в) та  $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$  (г).

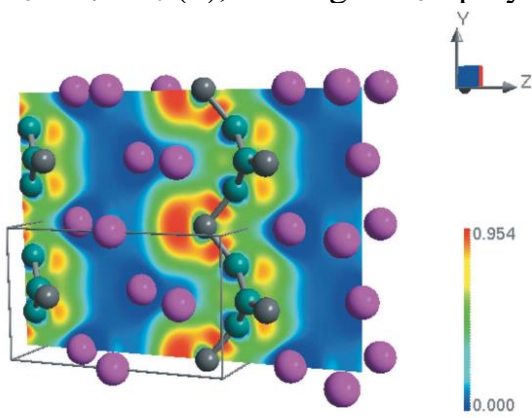


Рис. 6. Зображення функції локалізації електронів для  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  (зліва)

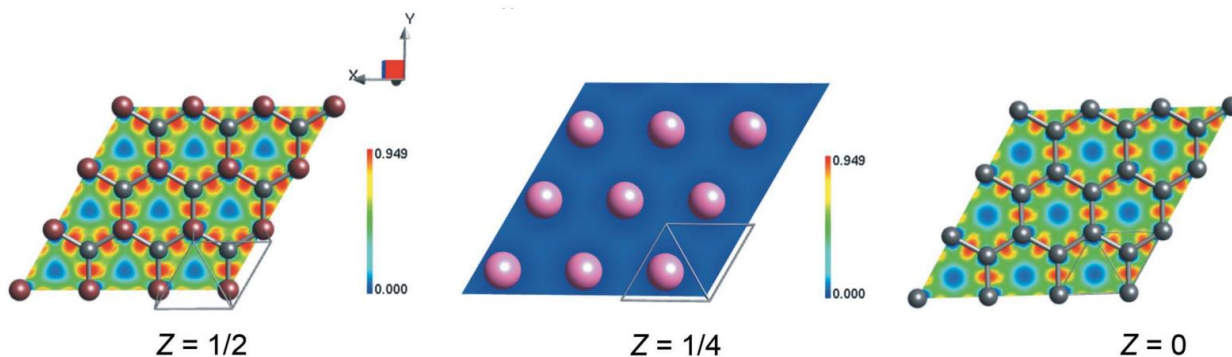


Рис. 7. Зображення функції локалізації електронів для (ліворуч) гетерографітової сітки ( $z = 1/2$ ), (посередині) літєвого шару ( $z = 1/4$ ) і (праворуч) графітової сітки ( $z = 0$ )  $\text{LiBC}_3$  (внизу)

В сьомому розділі наведені результати вивчення оптичних властивостей сплавів систем літій –  $d$ -метал –  $p$ -елемент. Поряд з описом візуального аналізу зміни кольору сплавів в області гомогенності твердого розчину Ag в бінарній сполуці  $\text{LiIn}$ , областях гомогенності неперервних рядів твердих розчинів на перетинах  $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x})$  та  $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Ga}_{1-x})$  та обмежених твердих розчинів на перетині  $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{In}_{1-x})$



в залежності від концентрації валентних електронів було проведено дослідження спектрів оптичного відбиття для окремих сплавів  $\text{LiCu}_2\text{Al}$ ,  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$  та  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (рис 9).

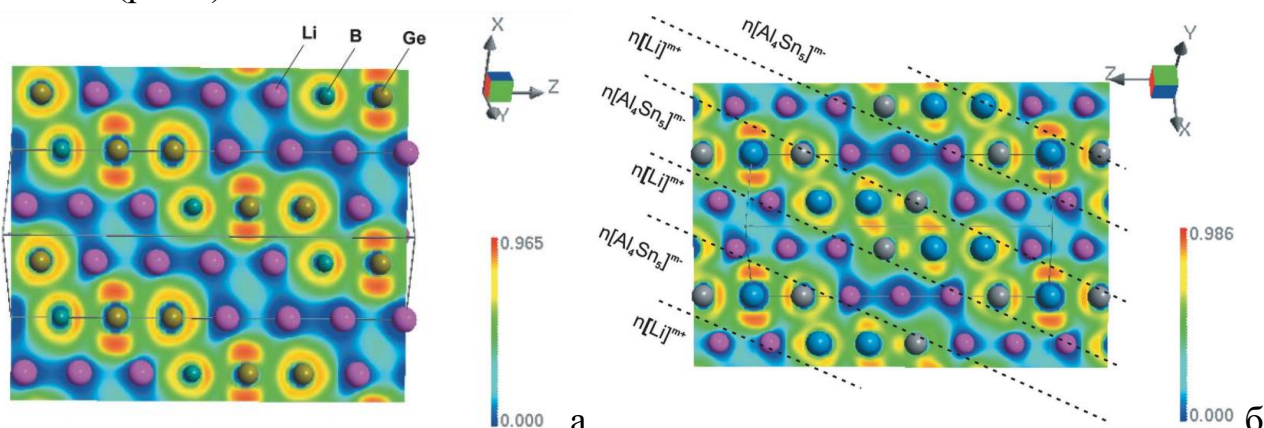


Рис. 8 Зображення функції локалізації електронів для  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$  (а) та  $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$  (б)

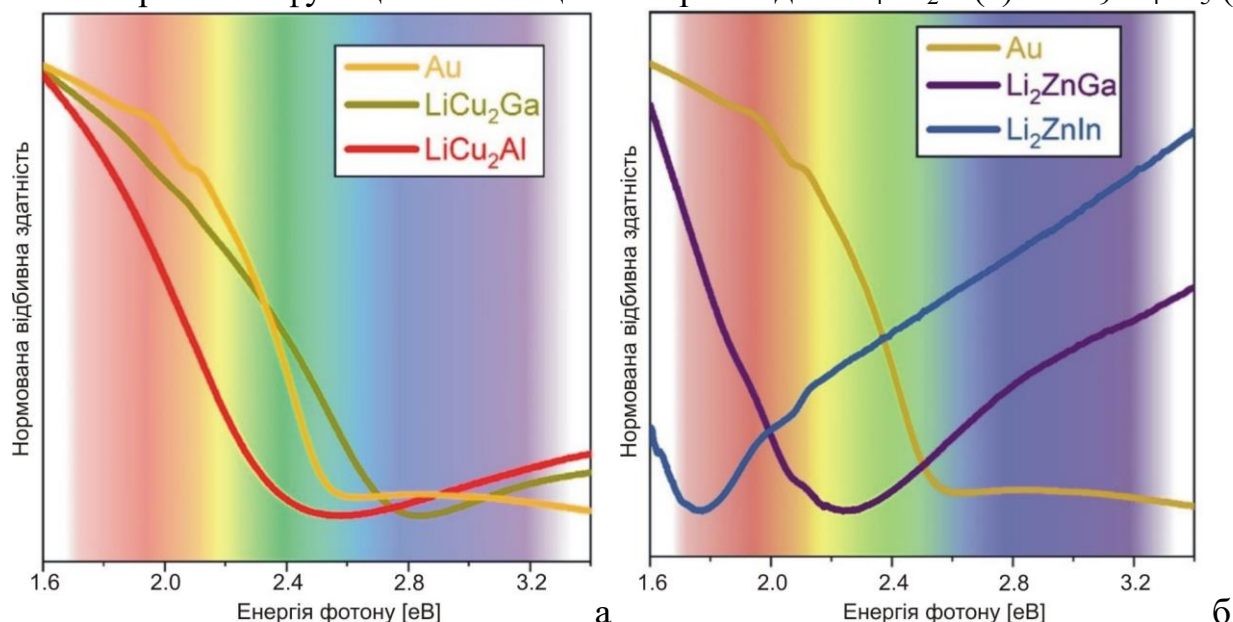


Рис. 9. Спектри оптичного відбиття для литих сплавів  $\text{LiCu}_2\text{Al}$ ,  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  (а)  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (б) та Au високої чистоти (99,999%)

На основі спектрів оптичного відбиття досліджуваних сплавів та різноманітних промислових кольорових сплавів золота оптичні відображення було перетворено в координати в кольорному просторі CIE 1931 (зі стандартним джерелом освітлення  $E$ ) і нанесено на діаграму кольоровості (рис. 10). Таким чином визначено кольорові інтерметаліди, які можна отримати без дорогоцінних металів і які були б привабливими для застосування:  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  (червоний,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,362$ ),  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  (жовтий,  $x = 0,412$ ,  $y = 0,382$ ),  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$  (фіолетовий,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,309$ ) та  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (світло-блакитний,  $x = 0,309$ ,  $y = 0,315$ ).

У **восьмому розділі** приведено обговорення результатів дисертаційного дослідження. Загальною закономірністю взаємодії компонентів в системах  $\text{Li}-T-M$  є зменшення області утворення тернарних сполук із зростанням металічності  $p$ -елемента, що добре спостерігається як для  $p$ -елементів 13 групи (рис. 11), так і  $p$ -елементів 14 групи (рис. 12). Для Sb та Bi ця закономірність проявляється дещо слабше, через недостатню кількість виявлених тернарних сполук.

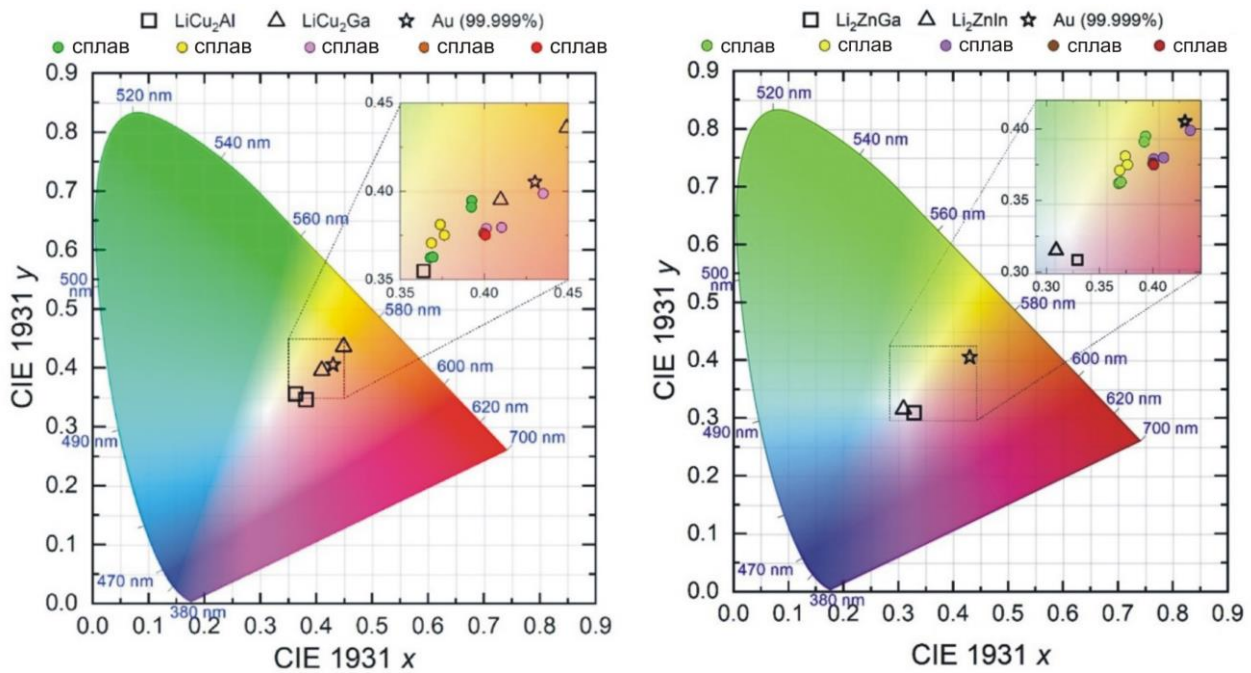


Рис.10. Координати CIE 1931 для  $\text{LiCu}_2\text{Al}$ ,  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  (а),  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (б), Au та різних комерційно відомих кольорових золотомісних сплавів

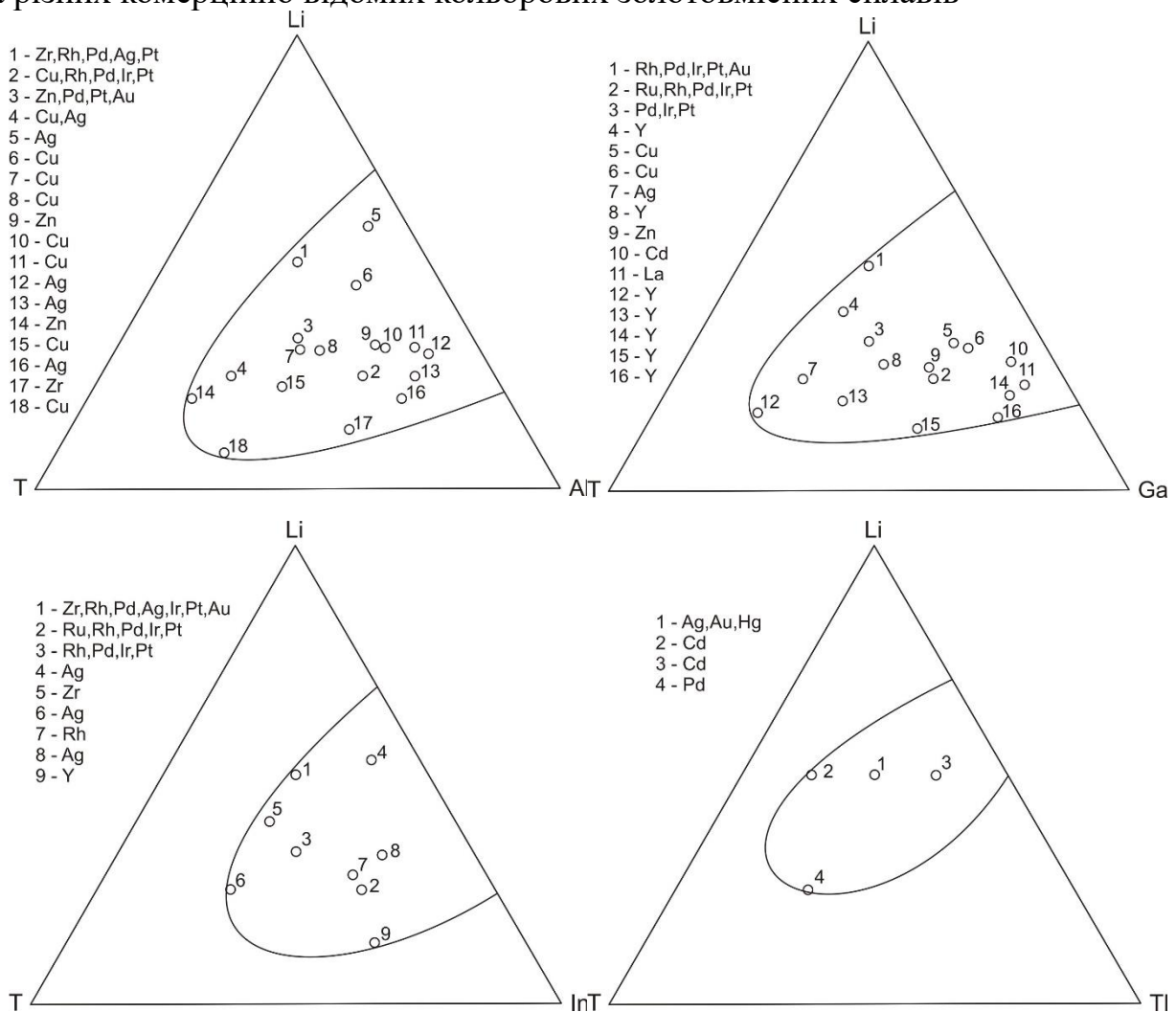


Рис. 11. Области утворення тернарних сполук в системах  $\text{Li}-T-M$  для  $p$ -елементів 13 групи

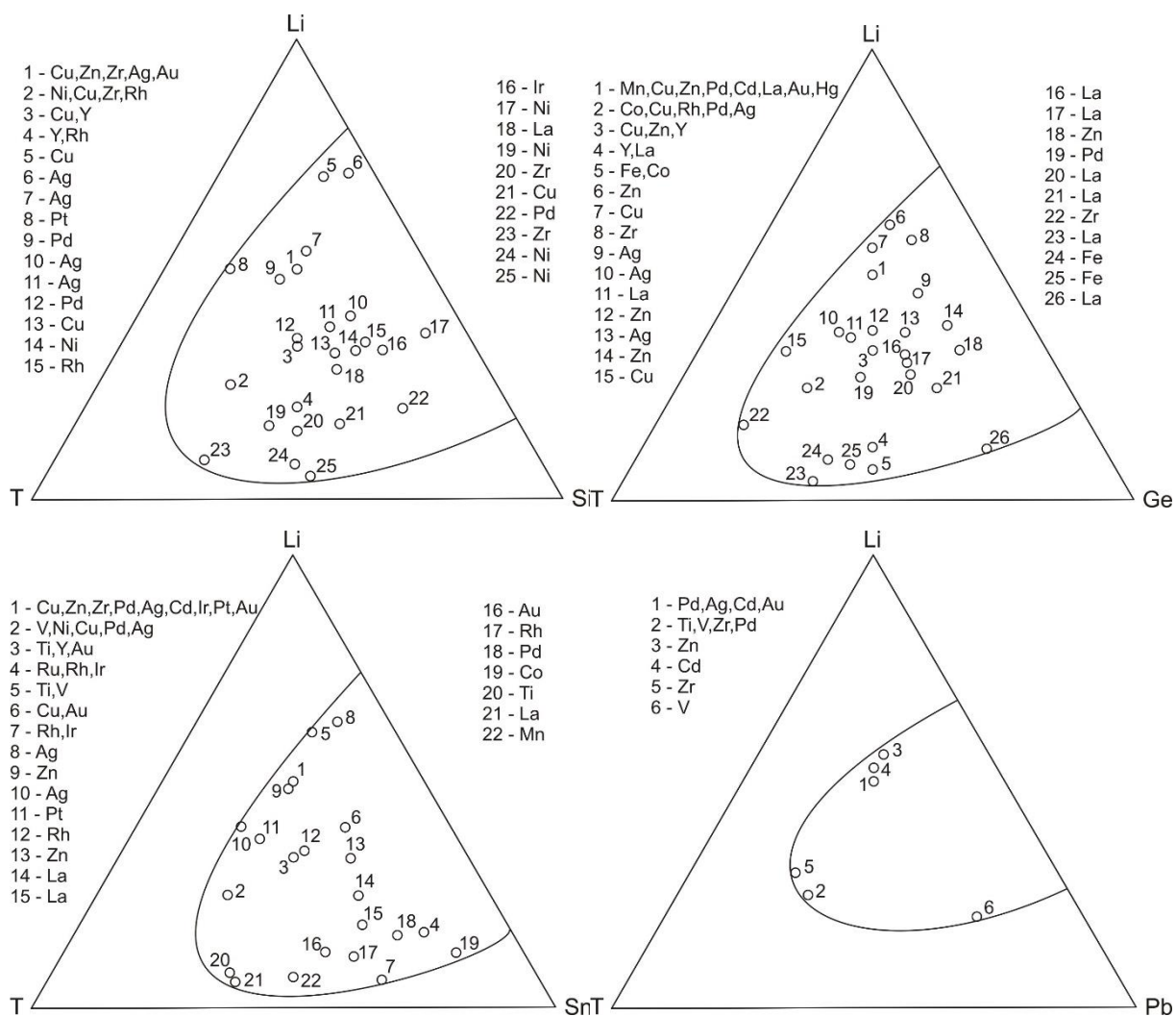
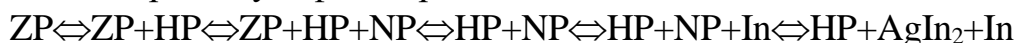


Рис. 12. Области утворення тернарних сполук в системах Li–T–M для p-елементів 14 групи

Потрійні системи також дуже різні щодо утворення твердих розчинів, адже є системи де взагалі не спостерігається розчинності третього компоненту 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 почетвірна система Li-Cu-Ag-Sn. Визначальним фактором 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 фактор, саме тому у випадку системи Li-Zn-In не спостерігається утворення неперервних рядів твердих розчинів, як це було у системах Li-Zn-Al та Li-Zn-Ga.

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 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. (рис. 13). Процес *in situ*

дозволив зафіксувати на дифрактограмах, отриманих на синхротроні рефлексії усіх фаз та підтвердити усі фазові рівноваги в зазначеній області:



На рис. 14 представлені дифрактограми, отримані на синхротроні, на яких можна відслідкувати зміну фаз в процесі електрохімічного делітіювання починаючи з однофазного твердого розчину із структурою фази Цинтля структурний тип NaTl.

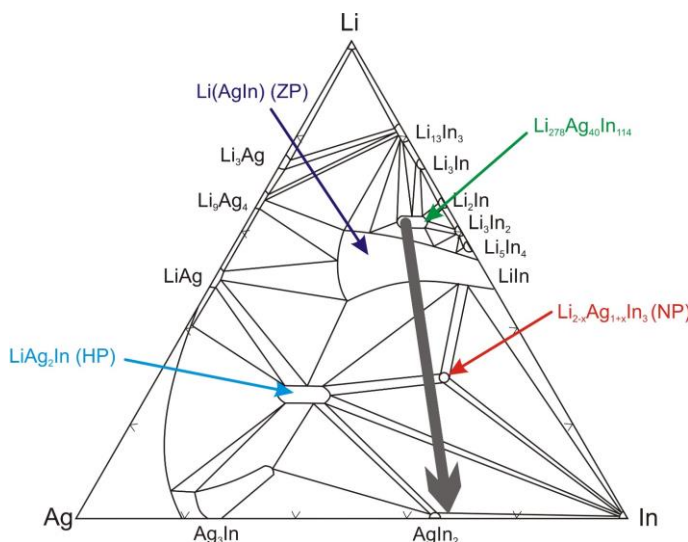


Рис. 13. Фазові рівноваги в напрямку електрохімічного делітіювання фази  $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$  в системі Li-Ag-In (сіра стрілка)

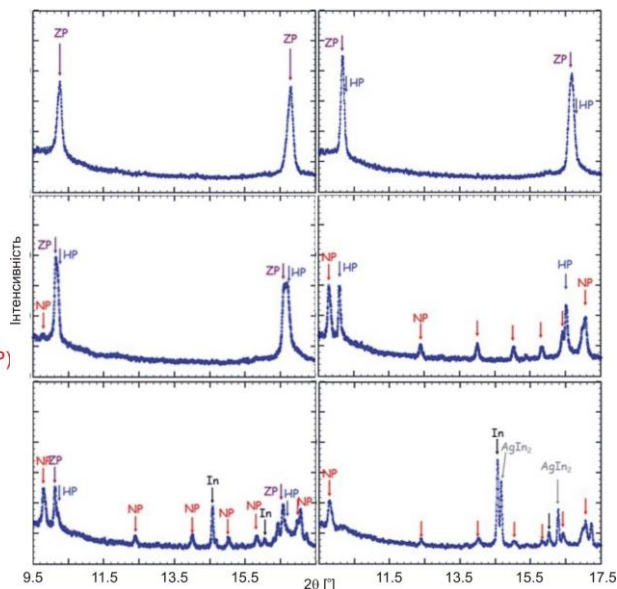


Рис. 14. Дифрактограми, які показують динаміку зміни фаз в системі Li-Ag-In під час електрохімічного делітіювання в режимі *in situ*

Під час дослідження сплавів з непервного ряду твердих розчинів  $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$  зі структурою фази Цинтля (СТ NaTl) як анодних матеріалів для літєвих хімічних джерел струму була запропонована концепція отримання композитного матеріалу Al/Zn за рахунок електрохімічної екстракції Li з сплавів з області гомогенності твердого розчину, оскільки Al і Zn не змішуються за кімнатної температури, оскільки мають різні кристалічні ґратки: Al кубічну, структурний тип Cu, а Zn гексагональну, структурний тип Mg (рис. 15). Втілення цієї концепції, а саме циклічне електрохімічне делітіювання/літіювання дозволило досягнути досягнути нанорозмірних середньозважених за об'ємом розмірів кристалітів в композиті до 15 нм для Zn і 25 нм для Al.

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:  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (ПГ  $Fm\text{-}3m$ , СП  $cF16$ ) – 51 представник,  $\text{Li}_2\text{AgSb}$  ( $Fm\text{-}3m$ ,  $cF16$ ) – 48,  $\text{BiF}_3$  ( $F\text{-}43m$ ,  $cF16$ ) – 18, NaTl ( $Fd\text{-}3m$ ,  $cF16$ ) – 9.

Основна кількість СТ, які утворюються в системах Li-T-M належать до тих чотирьох класів, які були розглянуті в розділі 4: Класу 2, Класу 5, Класу 8, та Класу 10. В залежності від періоду, до якого належить перехідний метал

змінюється співвідношення між кількістю структурних типів, які належать до згаданих чотирьох Класів (таб. 1-3, жирним шрифтом виділені структурні типи, які були розглянуті в четвертому розділі).

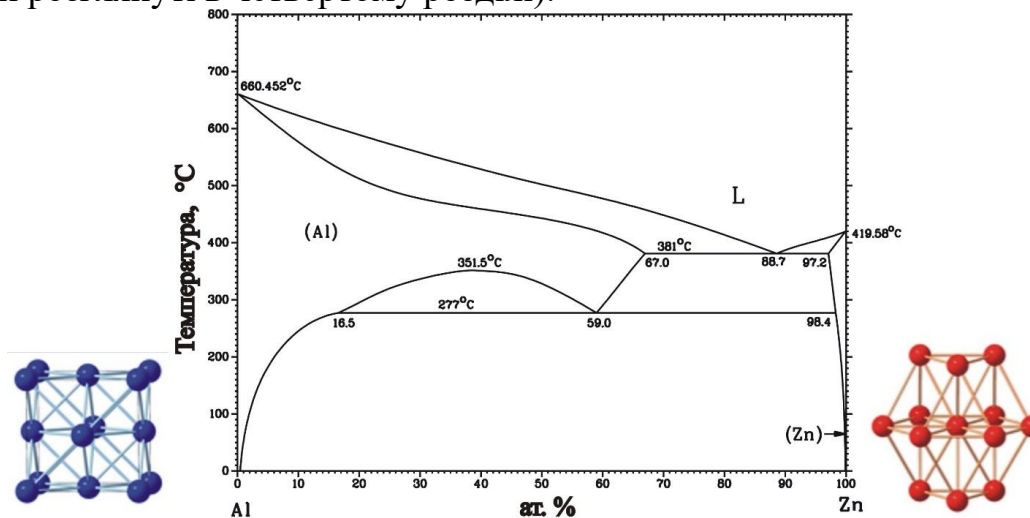


Рис. 15. Діаграма стану системи Al-Zn та кристалічна структура Al та Zn

Табл. 1. Власні структурні типи, які утворюються в системах Li-T-M з *d*-металом четвертого періоду

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
$\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Ge}_2$	$\text{LiFe}_6\text{Ge}_6$	$\text{LiZnGe}$	$\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}$
$\text{Li}_{4,15}\text{MnAs}_2$	$\text{LiFe}_6\text{Ge}_5$	$\text{LiCu}_2\text{Sn}$	$\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$
$\text{Li}_{3,22}\text{Mn}_{1,5}\text{As}_2$	$\text{Li}_{145}\text{Cu}_{119}\text{Si}_{177}$	$\text{Li}_8\text{Zn}_2\text{Ge}_3$	
$\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{0,75}\text{As}$	$\text{Li}_{38}\text{Zn}_{34}\text{Ga}_{67}$	$\text{Li}_{7,3}\text{CuSi}_3$	
$\text{Li}_{1,15}\text{MnAs}$	$\text{Li}_{34}\text{Zn}_8\text{Ga}_{66,5}$	$\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{Sn}_4$	
$\text{Li}_2\text{MnGe}$	$\text{LiCu}_3\text{Si}_2$	$\text{Li}_2\text{ZnSi}$	
	$\text{Li}_{18,8}\text{Ni}_{5,1}\text{Si}_{32,4}$	$\text{Li}_2\text{CuAs}$	
	$\text{Li}_{113}\text{Cu}_{54}\text{Si}_{57}$		
	$\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$		
	$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$		
	$\text{Li}_{13}\text{Cu}_{14,22}\text{Si}_{12,78}$		
	$\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$		
	$\text{Li}_7\text{CuSi}_2$		
	$\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Si}_5$		
	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$		
	$\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$		
	$\text{Li}_{2,75}\text{Ni}_{16}\text{B}_{7,75}$		
	$\text{LiCuAl}_2$		
	$\text{Li}_{0,6}\text{Ni}_{5,4}\text{Si}_6$		
	$\text{LiFe}_6\text{Ge}_4$		
	$\text{LiCuSi}$		
	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$		
	$\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$		

Табл. 2. Власні структурні типи, які утворюються в системах Li-*T-M* з *d*-металом п'ятого періоду

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
Li <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> Pd <sub>2,7</sub> Ge <sub>2,3</sub>	Li <sub>2-x</sub> Ag <sub>1+x</sub> In <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> Y <sub>5</sub> In <sub>9</sub>
Li <sub>12,65</sub> Ag <sub>5</sub> Ge <sub>10</sub>	Li <sub>12</sub> Ag <sub>1-x</sub> Si <sub>4</sub>	Li <sub>13</sub> Ag <sub>5</sub> Si <sub>6</sub>	Li <sub>4</sub> ZrGe <sub>2</sub>
<b>Li<sub>278</sub>(Ag,In)<sub>154</sub></b>	Li <sub>4,82</sub> Pd <sub>2,9</sub> Si <sub>2,28</sub>	Li <sub>2</sub> Rh <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	
<b>Li<sub>2</sub>AgSb</b>	Li <sub>13,7</sub> Rh <sub>8</sub> Si <sub>18,3</sub>	Li <sub>16</sub> Rh <sub>14</sub> Sn <sub>16</sub>	
	Li <sub>13</sub> Pd <sub>12</sub> Si <sub>12</sub>	Li <sub>17</sub> Ag <sub>3</sub> Sn <sub>6</sub>	
	Li <sub>29</sub> Cd <sub>8</sub> Ga <sub>64</sub>	LiRh <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	
		LiRuSn <sub>4</sub>	
		LiYSn	
		LiPdSi <sub>3</sub>	

Табл. 3. Власні структурні типи, які утворюються в системах Li-*T-M* з *d*-металом шостого періоду

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
Li <sub>2</sub> AuSn <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> IrSi <sub>3</sub>	Li <sub>0,69</sub> LaSn <sub>2</sub>	–
Li <sub>3</sub> Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>		Li <sub>4</sub> Pt <sub>3</sub> Si	
		Li <sub>8</sub> La <sub>7</sub> Ge <sub>10</sub>	
		LiAu <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	
		LiPt <sub>3</sub> B	
		Li <sub>3</sub> LaSb <sub>2</sub>	

Як видно з таблиць 1-3, для структурних типів 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 структурних типів, 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 структурних типів, 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 структурних типів Класу 5 для систем Li-*d*-метал 4-го періоду-*p*-елемент 3-го періоду і структурних типів Класу 10 для систем Li-*d*-метал 6-го періоду-*p*-елемент 5-го періоду. Для структурних типів, які належать до систем Li-*M-M'* характерним є належність до тих самих Класів, що й структурні типи в системах Li-*T-M* з домінування Класу 10 (табл. 4).

Табл. 4. Власні структурні типи, які утворюються в системах Li-*M-M'*

Клас 2	Клас 5	Клас 10	Клас 8
Li <sub>8</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	LiGaSn	Li <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	Li <sub>3</sub> AlAs <sub>2</sub>
<b>Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>Sn<sub>5</sub></b>		Li <sub>7,5</sub> Al <sub>1,5</sub> Si <sub>3</sub>	
		LiGaGe	

		<b>LiBC<sub>3</sub></b>	
		<b>LiB<sub>2</sub>C<sub>2</sub></b>	
		<b>Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C</b>	
		<b>Li<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>B</b>	

В контексті потенційних нових анодних матеріалів варто розглядати структурні типи, які є похідними фаз Лавеса MgZn<sub>2</sub> і MgNi<sub>2</sub>, зокрема Li<sub>12</sub>Cu<sub>12,60</sub>Al<sub>14,37</sub> та Li<sub>8</sub>Cu<sub>12+x</sub>Al<sub>6-x</sub>. Основними ознаками обох цих сполук є канали гексагональних призм з атомами літію всередині (рис. 16). Ще більші перспективи як анодний матеріал має сполука Li<sub>18</sub>Cu<sub>15</sub>Al<sub>7</sub>, яка є похідною від структурного типу CuAl<sub>2</sub>. В її структурі наявні не лише аналогічні гексагональні канали, але й шари з атомів літію, які розташовуються перпендикулярно напрямку [0 0 1] (рис. 17).

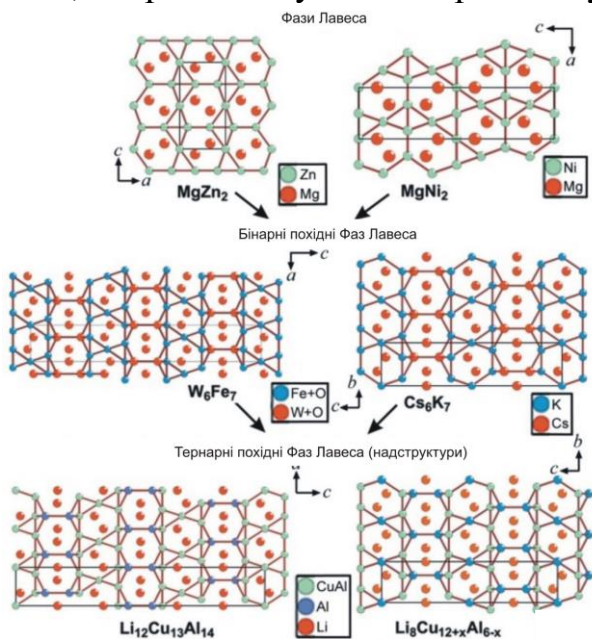


Рис. 16. Взаємозв'язок структур MgZn<sub>2</sub>, MgNi<sub>2</sub>, W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>, Cs<sub>6</sub>K<sub>7</sub>, Li<sub>12</sub>Cu<sub>13</sub>Al<sub>14</sub> та Li<sub>8</sub>Cu<sub>12+x</sub>Al<sub>6-x</sub>

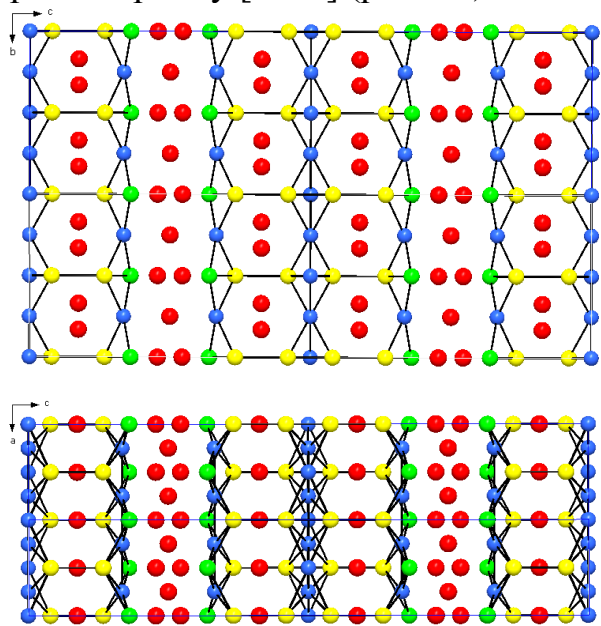


Рис. 17. Шари з атомів літію розташовані перпендикулярно напрямку [0 0 1] в структурі сполуки Li<sub>18</sub>Cu<sub>15</sub>Al<sub>7</sub>

Цікавою є кристалохімія сполук в системі Li-Ag-In: в ній утворюється сполука Li<sub>2-x</sub>Ag<sub>1+x</sub>In<sub>3</sub>, яка принципово відрізняється від інших фаз цієї системи: обширного твердого розчину Ag в бінарній сполуці LiIn із структурою фази Цинтля (структурний тип NaTl), фази Гейслера LiAg<sub>2</sub>In та сполуки Li<sub>278</sub>(In,Ag)<sub>154</sub>, яка споріднена з обома згаданими фазами через потроєння параметру елементарної комірки і перерозподіл атомів в правильних системах точок. Структура Li<sub>2-x</sub>Ag<sub>1+x</sub>In<sub>3</sub> є ізоточною до структури LaCoAl<sub>4</sub>. Детальний кристалохімічний аналіз показує, що обидві структури належать до структурної родини, репрезентативні члени якої можуть бути отримані від типу гексагональної структури AlB<sub>2</sub> комбінацією внутрішньої деформації та заміщення. У базовому структурному типі AlB<sub>2</sub> найменші атоми (B) утворюють шари b<sup>3</sup>, а найбільші атоми (Al) утворюють трикутні шари 3<sup>6</sup>, які є типовими для найщільнішої упаковки атомів. Подібні шари утворюють атоми в структурах

$\text{Ce}_2\text{CoSi}_3$ ,  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  та  $\text{LaCoAl}_4$ . Гофровані  $6^3$  шари утворюють атоми Si і Co в  $\text{Ce}_2\text{CoSi}_3$ , атоми In і Ag в  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  або атоми Al і Co в  $\text{LaCoAl}_4$ . У  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  шари  $3^6$  утворені атомами Li, але в структурному типі  $\text{LaCoAl}_4$  ці шари утворюють два різних сорти атомів – La та Al. Співвідношення між цими структурами представлено на рис. 18а. Структура  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  також може бути отримана з аристотипу  $\text{AlB}_2$  за допомогою співвідношення група–підгрупа на основі формалізму Берніггаузена з використанням двох гіпотетичних структур для проміжних кроків (рис. 18б).

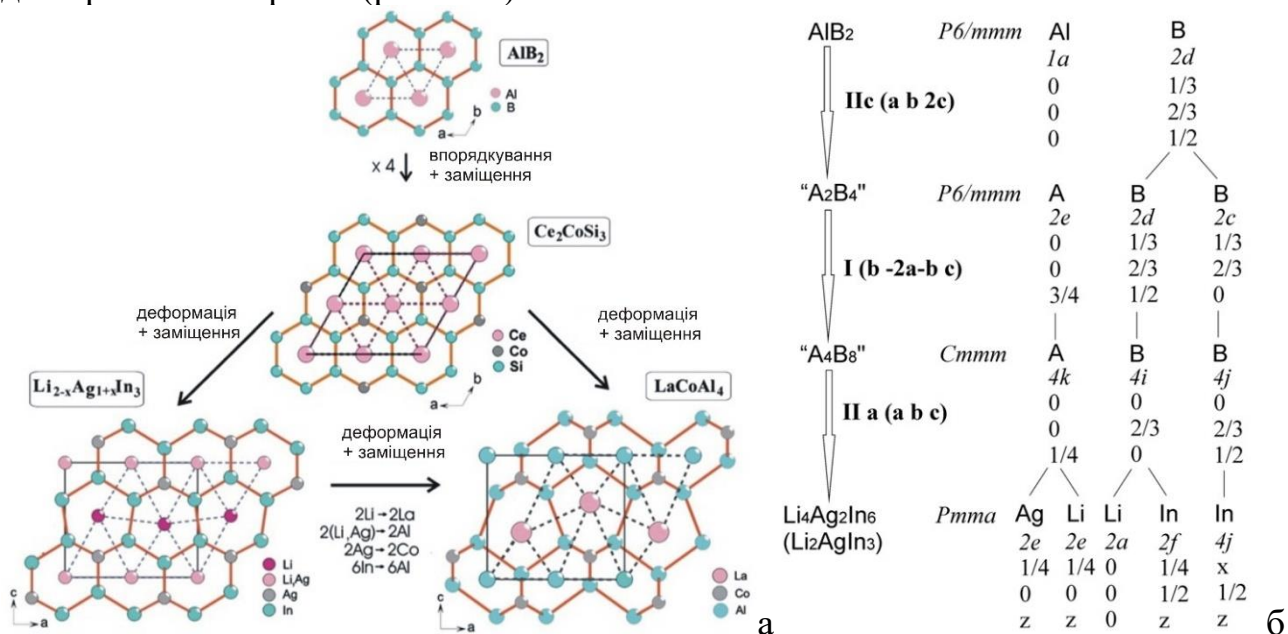


Рис. 18.  $3^6$  та  $6^3$  сітки в структурах  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{CoSi}_3$ ,  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1-x}\text{In}_3$  та  $\text{LaCoAl}_4$  (а), Співвідношення група–підгрупа на основі формалізму Берніггаузена між структурами  $\text{AlB}_2$  та  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ . Гіпотетичні структури "A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>" і "A<sub>4</sub>B<sub>8</sub>" використовуються як проміжні кроки (б)

Ще складніші структури утворюються в системі Li-B-C. Кристалохімічний аналіз сполуки  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  показує, що структура сполуки складається зі зрощених структурних фрагментів  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  і Li, які чергуються вздовж осі  $c$  (рис. 19а). Структурний фрагмент  $[-\text{B}_4\text{C}_2-]$  борокарбиду  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  подібний до структурного фрагмента елементарного бору  $[-\text{B}_6-]$  і може бути утворений заміщенням атомів B атомами C. Іншим способом опису цього структурного типу є аналіз шарів, перпендикулярних до найдовшої осі елементарної комірки. Атоми B і C утворюють гофровані шари, які вміщують більшість ізольованих квадратних груп  $\text{B}_4$ , кожна з яких з'єднана за допомогою атома C з такими ж чотирма групами атомів, утворюючи 12-членні кільця (рис. 19б). Атоми Li також утворюють гофровану сітку (рис. 19в).

Структура сполуки  $\text{LiBC}_3$  може бути отримана з графіту введенням атомів літію між гексагональними шарами атомів карбону та впорядкованого заміщення атомів C на атоми B 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  $\text{LiBC}$ . 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. 20). Близькою до структури сполук  $\text{LiBC}_3$  і  $\text{LiBC}$  є структура сполуки  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ , яка може бути описана як послідовна упаковка двох сіток: трикутної  $Z_6$ -сітки з атомів літію та гексагональної  $b_3$ -сітки з атомів В/С (гетерографітовий шар) уздовж гексагональної осі  $c$ , як показано на рис. 21

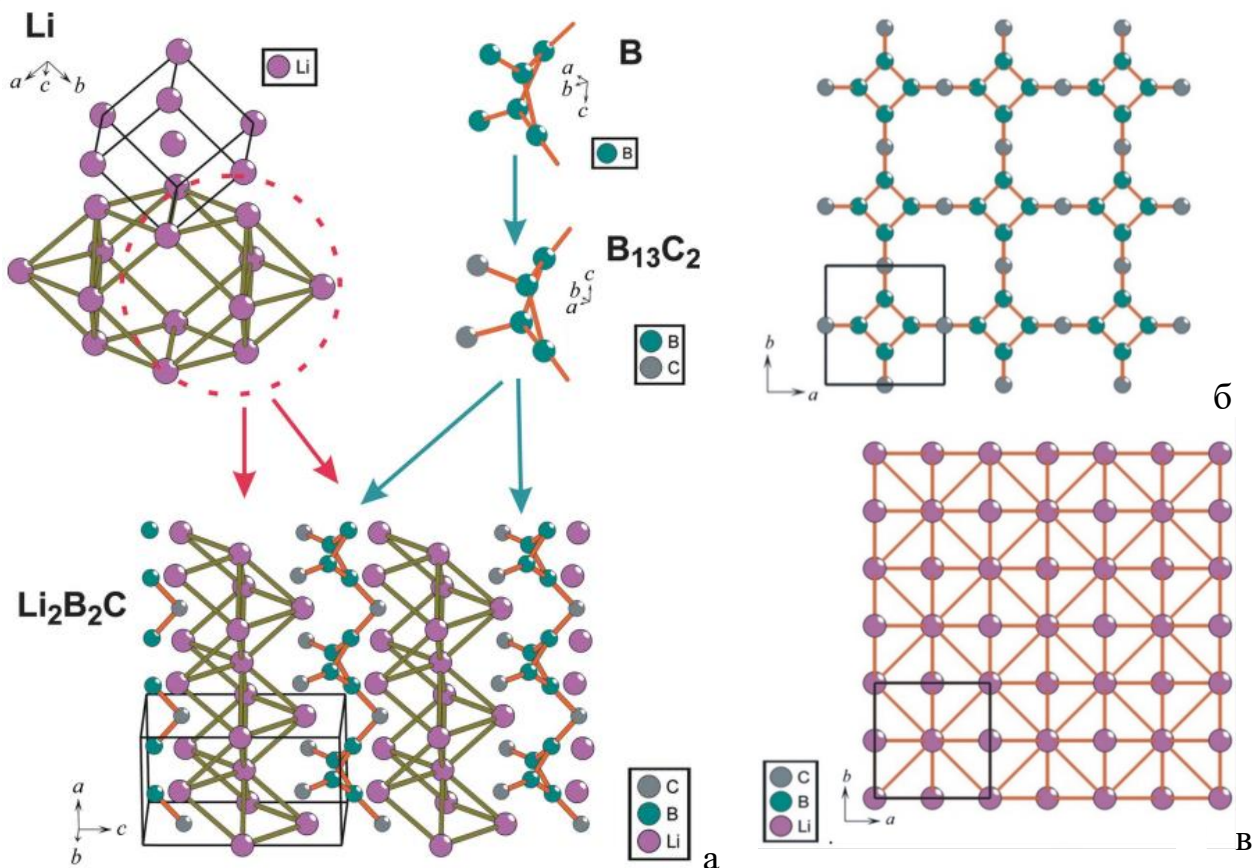


Рис. 19. Співвідношення між структурами  $\text{Li}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  і  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  (а), борокарбонова (б) та літєва (в) атомні сітки в структурі  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$

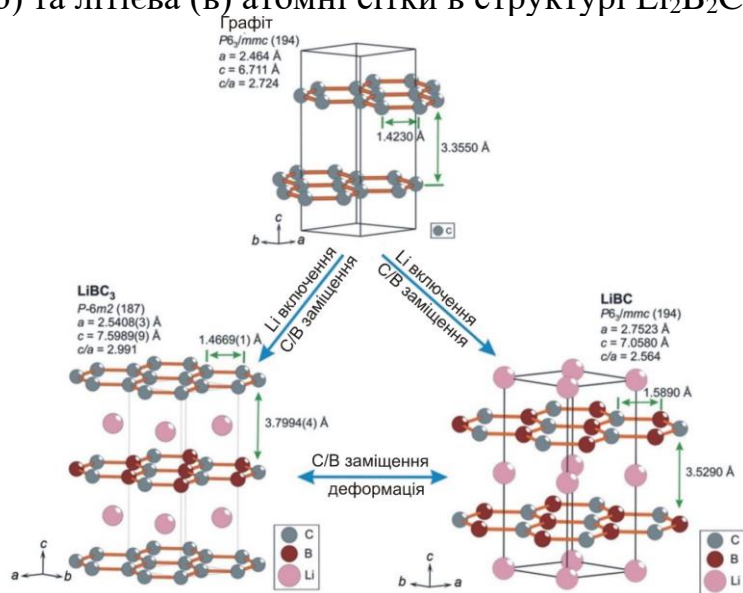
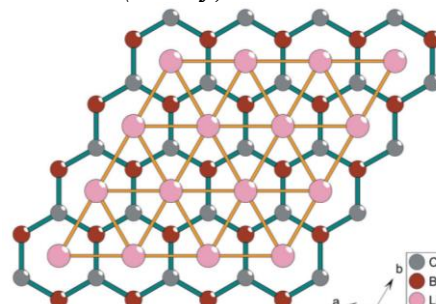


Рис. 20. Зв'язок між структурами графіту,  $\text{LiBC}_3$  і  $\text{LiBC}$  (зліва)

Рис. 21. Упаковка  $Z_6$ - та  $b_3$ -сіток уздовж осі  $c$  для  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  (внизу)



Структура  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{V}$  тісно пов'язана зі структурними типами  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ , які співвідносяться між собою як тип і анти-тип. Детальний кристалохімічний аналіз показує, що структуру  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{V}$  можна отримати із структурної родини

Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub> і Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> поєднанням внутрішньої деформації та впорядкованого заміщення. Взаємозв'язок між структурою Li<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>B з одного боку, та структурними типами Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub> і Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> з іншого також можна описати зв'язками група-підгрупа на основі формалізму Бернігаузена (рис. 22а). Аналіз атомних сіток у структурі Li<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>B показав, що атоми Li утворюють гофровану сітку з шести- та чотирьохчленних кілець. Атоми B і Ge утворюють ізольовані ланцюги – [B<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, у яких кожен атом B з'єднаний з трьома атомами Ge. Взаємна укладка літійових сіток і бор-германієвих ланцюгів у структурі Li<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>B показано на рис. 22б.

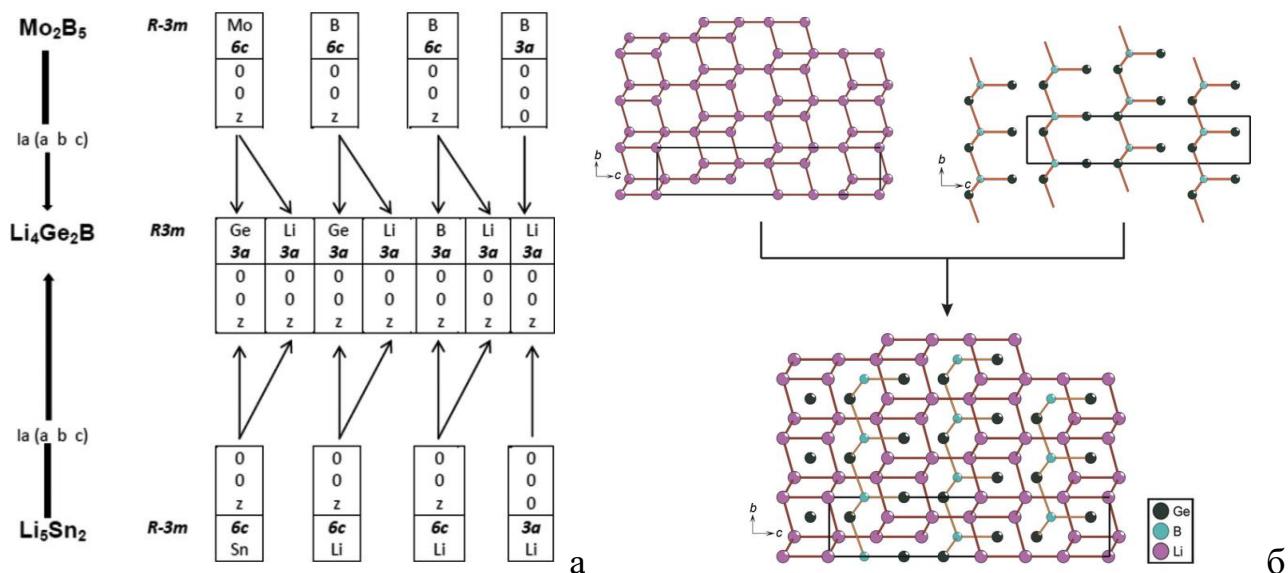
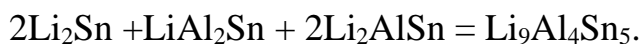
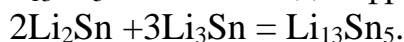


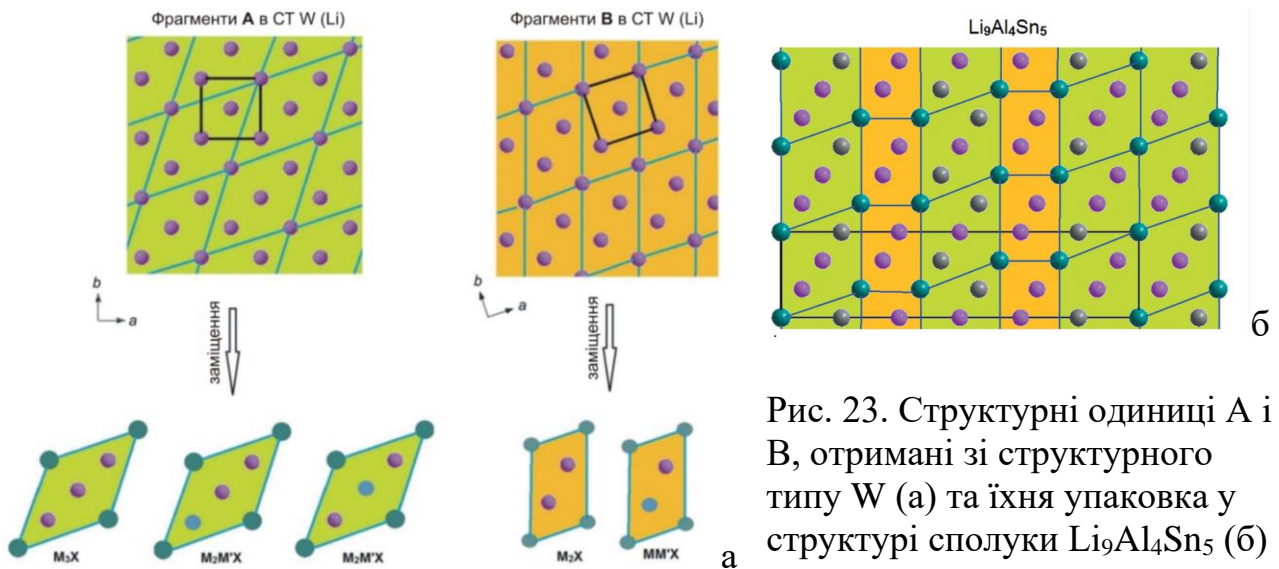
Рис. 22. Схема зв'язками група-підгрупа на основі формалізму Бернігаузена для структур Li<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>B, Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub> та Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (а), взаємна укладка літійових сіток і бор-германієвих ланцюгів у Li<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>B (б)

Структура сполуки Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>Sn<sub>5</sub> виводиться із структурного типу W, в якому можна виділити дві структурні підрешітки А і В (рис. 23а). Структурна будівельна одиниця А складається з чотирьох атомів, і заміна деяких атомів іншим типом атомів може призвести до бінарних M<sub>3</sub>X або тернарних M<sub>2</sub>M'X і MM'<sub>2</sub>X фрагментів. Структурна одиниця В складається з трьох атомів, і з неї заміщенням можна отримати бінарні M<sub>2</sub>X або тернарні MM'X фрагменти. Структури Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>Sn<sub>5</sub> та Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub> складаються з цих одиниць, а їхня укладка показана на рис. 23б. Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>Sn<sub>5</sub> та Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub> можуть бути описані як інтерметалічні представники нового гомологічного ряду на основі структурних блоків M<sub>3</sub>X, M<sub>2</sub>X або заміщених M<sub>2</sub>M'X і MM'<sub>2</sub>X. Загальна формула тернарного ряду M<sub>2k+l+2n</sub>M'<sub>2l+n</sub>X<sub>k+l+n</sub>, а бінарного ряду M<sub>2k+3l</sub>X<sub>k+l</sub> (k – кількість M<sub>2</sub>X блоків, l – кількість M<sub>3</sub>X, або заміщених MM'<sub>2</sub>X блоків і n – кількість M<sub>2</sub>M'X блоків). У структурі сполуки Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>Sn<sub>5</sub> k = 2, l = 1 і n = 2 для фрагментів Li<sub>2</sub>Sn, LiAl<sub>2</sub>Sn та Li<sub>2</sub>AlSn:



У структурі сполуки Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub> k = 2 і l = 3 для фрагментів Li<sub>2</sub>Sn і Li<sub>3</sub>Sn:





На завершення восьмого розділу приведено загальні закономірності утворення хімічних зв'язків в сполуках систем Li-T-M:

- 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 інтерметалічних сполук мають розподіл функції електронної густини у поєднанні із заселеністю Гамільтоніана кристалічних орбіталей;
- міцність зв'язку оцінена із інтегральної заселеності Гамільтоніана кристалічних орбіталей 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. У досліджених нами Li-вмісних сполуках присутність лужного металу посилює часткову йонізацію атомів, тому, крім металевий 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.

## 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 Li<sub>2</sub>Bi, визначено її кристалічну структуру (СТ Mg<sub>2</sub>Ga) та температуру розкладу на сполуки LiBi та Li<sub>3</sub>Bi (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: Li(Zn<sub>z</sub>Al<sub>1-z</sub>) та Li(Zn<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>) зі структурою фази Цинтля (СТ NaTl), Li<sub>17</sub>(Si<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>) зі структурою СТ Li<sub>17</sub>Pb<sub>4</sub> та LiCu<sub>2-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sn зі структурою фази Гейслера (СТ MnCu<sub>2</sub>Al). 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<sub>2</sub>Al (ПГ *Fm-3m*): LiAg<sub>2</sub>In, LiAu<sub>2</sub>In, LiCu<sub>2</sub>Ga, LiCu<sub>2</sub>Sn, Li<sub>2</sub>CuSn, LiAg<sub>2</sub>Sn та LiCu<sub>2</sub>Al, СТ Li<sub>2</sub>AlSb та його представники Li<sub>2</sub>ZrGa і Li<sub>2</sub>CuGa, Li<sub>278</sub>(Ag,In)<sub>154</sub> та Li<sub>280</sub>Au<sub>22</sub>In<sub>130</sub>, Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>Sn<sub>5</sub>. До класу 5 належать Li<sub>12</sub>Cu<sub>16+x</sub>Al<sub>26-x</sub> (*x* = 3,2), Li<sub>8</sub>Cu<sub>12+x</sub>Al<sub>6-x</sub> (*x* = 1,16), Li<sub>18</sub>Cu<sub>15</sub>Al<sub>7</sub>, Li<sub>12</sub>Cu<sub>12,60</sub>Al<sub>14,37</sub> та Li<sub>15</sub>Cu<sub>19</sub>Al<sub>16</sub>. До класу 8 належать Li<sub>x+y</sub>Zr<sub>2-x</sub>Si<sub>1-x</sub> (*x* = 0,17, *y* = 0,12), Li<sub>1,38</sub>Zr<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> та Li<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>B. До класу 10 належать Li<sub>2-x</sub>Ag<sub>1+x</sub>In<sub>3</sub> (*x* = 0,05), LiBC<sub>3</sub>, LiB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C та низка інших сполук: Li<sub>2</sub>ZrSi (СТ Li<sub>2</sub>ZnSi), LiZrSi (СТ CdI<sub>2</sub>), LiZrGa (СТ YLiSn) та Li<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>Ga<sub>0,5</sub> (СТ AlB<sub>2</sub>). 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  $\text{B}\cdots\text{B}$ ),  $\text{LiBC}_3$  (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).

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:  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  (червоний,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,362$ ),  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  (жовтий,  $x = 0,412$ ,  $y = 0,382$ ),  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$  (фіолетовий,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,309$ ) та  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (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  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Склад  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$  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 Бернінгаузена, 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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  $\text{LiAg}_2\text{In}$  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. Li(Al<sub>1-z</sub>Zn<sub>z</sub>) 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 Li<sub>18</sub>Cu<sub>15</sub>Al<sub>7</sub> 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 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. Li<sub>12</sub>Cu<sub>12.60</sub>Al<sub>14.37</sub>: 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  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . 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  $\text{Li-Ag-Ga}$ . 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  $\text{Li-Cu-Bi}$ . 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  $\text{Li}_2\text{Bi}$ . 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.  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$  as a new derivative of the  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  and  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  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.  $\text{LiBC}_3$ : 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  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  and  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$ . *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  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$  and  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$ . *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  $\text{Li}_2\text{CuGa}$  та  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  // 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. *V<sup>th</sup> 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  $\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Li}_{x+y}$  ( $x = 0.17, y = 0.12$ ) and its Relation with Disilicide  $\text{ZrSi}_2$ . *20<sup>th</sup> 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  $\text{Li}_x(\text{Ag}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}$ . *14<sup>th</sup> 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  $\text{ZrLi}_2\text{Ga}$ ,  $\text{ZrLiGa}$  та  $\text{Zr}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ . *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. *X<sup>th</sup> 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  $\text{LiAu}_2\text{In}$  and  $\text{LiAg}_2\text{In}$ . *IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2005, 53.*

8. Чумак І., Павлюк В., **Дмитрів Г.**, Паулі Г., Егрєнберг Г. Дослідження області гомогенності тернарної фази  $\text{LiAg}_2\text{In}$ . *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  $\text{Li}_{139}\text{Ag}_{20-x}\text{In}_{57+x}$  and  $\text{Li}_{139}\text{Au}_{20-x}\text{In}_{57+x}$  ( $x = 0\div 9$ ) ternary indides. *15<sup>th</sup>*

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<sup>th</sup> 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<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ustronie Slaskie (Poland), 2007, 29.

13. Павлик В., **Дмитрів Г.**, Тарасюк І., Паулі Г., Еренберг Г. Про кристалічну структуру сполук  $\text{LiCu}_2\text{Al}$ ,  $\text{LiCu}_2\text{Sn}$  та  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  // XI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2007”, Львів, 2007, Н49.

14. Тарасюк І., Павлик В., **Дмитрів Г.**, Еренберг Г. Паулі Г. Кристалічна структура фаз  $\text{Li}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Sn}$  (Т = 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. 16<sup>th</sup> 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  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  ternary compounds. 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (Poland), 2008, 139-140.

17. Копоть С., **Дмитрів Г.**, Павлик 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<sup>th</sup> 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. 26<sup>th</sup> 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. 17<sup>th</sup> 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<sup>th</sup> 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  $\text{W}_6\text{Fe}_7$  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<sup>th</sup> 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<sup>th</sup> 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  $\text{LiBC}_3$ . XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”, Львів, 2017, Н20.
33. **Dmytriv G.**, Pavlyuk V., Ehrenberg H. Perespective 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. 32<sup>nd</sup> European Crystallographic Meeting, Vienna (Austria), 2019, 410.
37. Зайцева К.В., **Дмитрів Г.С.** Кристалічна структура сполук  $\text{Li}_2\text{CuGa}$  та  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$ . XVIII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2021”, Львів, 2021, Н33.

## 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 почетвірні системи, 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-Vi (виявлено існування нової бінарної сполуки Li<sub>2</sub>Vi, визначено її кристалічну структуру (структурний тип Mg<sub>2</sub>Ga) та температуру розкладу на сполуки LiVi та Li<sub>3</sub>Vi (211(2)°C), а також уточнено температури фазового переходу та розкладу для сполуки LiVi).

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-Vi), 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: Li(Zn<sub>z</sub>Al<sub>1-z</sub>) та Li(Zn<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>) зі структурою фази Цинтля (структурний тип NaTl), LiCu<sub>2-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sn (структурний тип Cu<sub>2</sub>MnAl). 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<sub>2</sub>Al: LiAg<sub>2</sub>In, LiAu<sub>2</sub>In, LiCu<sub>2</sub>Ga, LiCu<sub>2</sub>Sn, Li<sub>2</sub>CuSn, LiAg<sub>2</sub>Sn та LiCu<sub>2</sub>Al; структурного типу Li<sub>2</sub>AlSb та його

представники  $\text{Li}_2\text{ZrGa}$  і  $\text{Li}_2\text{CuGa}$ ;  $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$  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  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  ( $x = 0,05$ ),  $\text{LiBC}_3$ ,  $\text{LiB}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  та низка інших сполук:  $\text{Li}_2\text{ZrSi}$  (структурний тип  $\text{Li}_2\text{ZnSi}$ ),  $\text{LiZrSi}$  (структурний тип  $\text{CdI}_2$ ),  $\text{LiZrGa}$  (структурний тип  $\text{YLiSn}$ ) та  $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,5}$  (структурний тип  $\text{AlB}_2$ ). Проведено класифікацію також усіх інших власних структурних типів в системах  $\text{Li-T-M}$  та  $\text{Li-M-M'}$  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  $\text{Al-Al}$ ),  $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$  (відсутня ковалентна взаємодія, лише металевий зв'язок),  $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$  (утворення зигзагоподібних полікатіонних ланцюгів із атомів  $\text{Li}$  та  $\text{Zr}$  з концентруванням електронної густини на окремих атомах  $\text{Si}$ ),  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  ( $x = 0,05$ ) (навколо атомів  $\text{Li}$  та  $\text{Ag}$  спостерігається майже нульова локалізація електронів, тоді як концентрація електронів зосереджується навколо атомів  $\text{In}$ , 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  $\text{B}\cdots\text{B}$ ),  $\text{LiBC}_3$  (навколо атомів  $\text{Li}$  електронна густина прямує до нуля, тоді як максимальне значення функції електронної локалізації спостерігається між атомами  $\text{B}$  і  $\text{C}$ , а також між атомами  $\text{C}$  і  $\text{C}$  в борграфітовому та графітовому шарах),  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$  (в структурі сполуки атоми  $\text{B}$  і  $\text{Ge}$  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  $\text{Sn}$  та  $\text{Al}$  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  $\text{Li}$ , так і в повних елементах батареї з катодом  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Склад  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$  забезпечує високу ємність. Таким чином, заміна деякої кількості  $\text{Al}$  на  $\text{Zn}$  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  $\text{NaTl}$ ) та композитною сумішшю  $\text{Al}$  (структурний тип  $\text{Cu}$ ) і  $\text{Zn}$  (структурний тип  $\text{Mg}$ ). Для покращення функціональності анодних матеріалів на основі інтерметалічних сполук запропоновано додавати карбонові нанотрубки.

На прикладі модельної системи  $\text{Li-Ag-In}$  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 кольірному просторі Міжнародної комісії з освітлення (CIE) 1931 вперше визначено кольорові інтерметаліди, які можна отримати без дорогоцінних металів і які були б привабливими для застосування:  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  (червоний,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,362$ ),  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  (жовтий,  $x = 0,412$ ,  $y = 0,382$ ),  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$  (фіолетовий,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,309$ ) та  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (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  $n = 2$ ,  $\text{Li}_2\text{Sn}$  (для блоку  $M_2X$ ),  $\text{LiAl}_2\text{Sn}$  (для блоку  $MM'_2X$ ) і  $\text{Li}_2\text{AlSn}$  (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  $\text{AlB}_2$  та структурний тип  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$  з структурного типу  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  або структурного типу  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  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  $[0\ 0\ 1]$ .

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

## 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  $\text{Li}_2\text{Bi}$  was discovered, its crystal structure (structural type  $\text{Mg}_2\text{Ga}$ ) and decomposition temperature into LiBi and  $\text{Li}_3\text{Bi}$  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  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ). 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  $\text{MnCu}_2\text{Al}$ :  $\text{LiAg}_2\text{In}$ ,  $\text{LiAu}_2\text{In}$ ,  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$ ,  $\text{LiCu}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuSn}$ ,  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$  and  $\text{LiCu}_2\text{Al}$ ; structural type  $\text{Li}_2\text{AlSb}$  and its representatives  $\text{Li}_2\text{ZrGa}$  and  $\text{Li}_2\text{CuGa}$ ;  $\text{Li}_{278}(\text{Ag},\text{In})_{154}$  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  $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$  ( $x = 0,05$ ),  $\text{LiBC}_3$ ,  $\text{LiB}_2\text{C}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  and some other compounds:  $\text{Li}_2\text{ZrSi}$  (structural type  $\text{Li}_2\text{ZnSi}$ ),  $\text{LiZrSi}$  (structural type  $\text{CdI}_2$ ),  $\text{LiZrGa}$  (structural type  $\text{YLiSn}$ ) and  $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,5}$  (structural type  $\text{AlB}_2$ ). 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),  $\text{Li}_{1,38}\text{Zr}_4\text{Si}_4$  (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),  $\text{LiBC}_3$  (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  $\text{V}_2\text{O}_5$  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:  $\text{LiCu}_2\text{Al}$  (red,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,362$ ),  $\text{LiCu}_2\text{Ga}$  (yellow,  $x = 0,412$ ,  $y = 0,382$ ),  $\text{Li}_2\text{ZnGa}$  (purple,  $x = 0,329$ ,  $y = 0,309$ ), and  $\text{Li}_2\text{ZnIn}$  (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  $n = 2$ ,  $\text{Li}_2\text{Sn}$  (for block  $M_2X$ ),  $\text{LiAl}_2\text{Sn}$  (for the  $MM'_2X$  block) and  $\text{Li}_2\text{AlSn}$  (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  $\text{AlB}_2$  and the structural type  $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$  from the structural type  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  or structural type  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  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.