

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

МІЛАШЮС ВІКТОРІЯ ЕДУАРДІВНА

УДК 546.3+548.3+544.653+621.355

ДИСЕРТАЦІЯ

Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад,
структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ / В.Е. Мілашюс /

Науковий керівник: Павлюк Володимир Васильович, доктор хімічних наук,
професор

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Мілашюс В. Е. Синтез сплавів системи Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Основною метою дослідження є оптимізація методу синтезу сплавів систем на основі літію; вивчення взаємодії літію з *p*-елементами III (B, Al) та IV (C, Si, Ge, Sn) груп; визначення кристалічної структури сполук; обчислення електронної структури окремих сполук; вивчення електрохімічних та воденьсорбційних властивостей окремих фаз. Основним критерієм для вибору сполук для дослідження цих властивостей були їх структурні особливості, а саме наявність порожнин в кристалічних ґратках для можливості включення атомів літію або атомів водню в структуру інтерметалідної матриці. Сплави для дослідження синтезували різними методами: твердофазний синтез, електродугове сплавляння, індукційне сплавляння в танталових контейнерах. В подальшому вивчення синтезованих сплавів проводили за допомогою комплексу сучасних методів, а саме: рентгенівського фазового аналізу; рентгеноструктурного аналізу для розшифровки та уточнення кристалічної структури як методом порошку, так і методом монокристалу; скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, диференційної скануючої калориметрії. Для низки сплавів вивчені електрохімічні та воденьсорбційні властивості, розрахована електронна структура з аналізом функції електронної локалізації (ELF) і густини електронних станів (DOS). З аналізу заселеності орбітального Гамільтоніана ($-i\text{COHP}$) оцінено міцність хімічного зв'язку між атомами в структурах досліджених інтерметалідів.

У дисертаційній роботі було вперше досліджено ізотермічний переріз діаграми стану для системи Li–B–C при температурі 500 °C та проведено порівняння з ізотермічним перерізом діаграми стану при 400 °C, який був вивчений нами раніше. Для трьох нових тернарних сполук та однієї уточненої – $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ (СТ ZrBeSi, СП *hP6*, ПГ *P6₃/mmc*, $a = 2,74736(2)$ Å, $c = 7,0573(3)$ Å) характерні області гомогенності, що зумовлені включенням-вилученням літію з гетерокарбонів шарів, а також взаємозаміщенням між атомами карбону та бору. Сполуки $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ (СП *hP6-1*, ПГ *P-6m2*, $a = 2,5397(2)$ Å, $c = 7,5969(3)$ Å), $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$ (СП *hP18-3*, ПГ *P6₃/mmc*, $a = 2,5899(4)$ Å, $c = 22,674(3)$ Å), $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ (СП *tP10*, ПГ *P-4m2*, $a = 4,1373(3) - 4,1402(2)$ Å, $c = 7,1045(14) - 7,1060(12)$ Å) є представниками нових структурних типів.

Вперше частково досліджено ізотермічний переріз діаграми стану для системи Li–Al–C при температурі 400 °C та встановлено існування п'яти нових тернарних сполук: $\text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$ (СТ NaCl, СП *cF24*, ПГ *Fm-3m*, $a = 4,4541(5)$ Å); LiAl_3C_x (СТ CaTiO₃, ПГ *Pm-3m*, $a = 4,003(2)$ Å); LiAlC_3 (СТ CaTiO₃, ПГ *Pm-3m*, $a = 4,050(1)$ Å), кристалічна структура сполук LiAl_2C і LiAlC_2 – невідома, ймовірно сполуки мають сталий склад.

Досліджено ізотермічний переріз діаграми стану для системи Li–Al–B при температурі 400 °C та встановлено існування трьох нових тернарних сполук: LiAlB (СТ BaLiSi, СП *hP12*, ПГ *P-6m*, $a = 3,0703(2)$ Å, $c = 3,2848(3)$ Å); $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$ (СТ F₄N, СП *cP5*, ПГ *Pm-3m*, $a = 4,049(1)$ Å); LiAl_3B_x , $x = 0,6$ (СТ CaTiO₃, ПГ *Pm-3m*, $a = 4,042(1)$ Å), також підтверджено існування уже відомої сполуки LiAlB_{14} (СТ власний, СП *oI164*, ПГ *Imma*, $a = 5,846(1)$, $b = 8,149(2)$, $c = 10,355(4)$ Å).

У системі Li–Si–B синтезовано деякі сплави для дослідження можливості формування тернарних сполук. Виявлено сполуку складу $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$, що кристалізується в ромбічній сингонії (власний структурний тип, ПГ *Rnma*, СТ *oP156*, $a = 8,5660(1)$ Å, $b = 19,7060(2)$ Å, $c = 14,2990(2)$ Å, $Z = 8$).

В областях багатих бором та вуглецем була детально досліджена система B–C та побудована уточнена подвійна діаграма стану, в якій встановлено, що фаза

$B_{25}C$ розкладається за температури $1215\text{ }^{\circ}C$ на B_4C та B , а BC_3 (СТ власний, ПГ $P-6m2$, СП $hP4$, $a = 2,4588(4)$, $c = 6,770(2)$ Å) розкладається за температури $1235\text{ }^{\circ}C$ на B_4C і C .

Внаслідок включення атомів літію в пустоту, яка є у формі зрізаного тетраедра (12-вершинний поліедр Лавеса) утворюється надструктура складу LiB_{25} (СТ власний, ПГ $P4_12_12$, $a = 10,1880(7)$ Å, $c = 14,469(1)$ Å), яку було досліджено методом монокристалу. В сполуці LiB_{25} оборотна кількість літію становить $-0,012$ Li/ф.о.

Електрохімічне делітування проведено для бінарних сполук системи Li–Al. Зразок $Li_{50}Al_{50}$ містив бінарну фазу $LiAl$, зразок $Li_{60}Al_{40}$ – фазу Li_3Al_2 , зразок $Li_{69}Al_{31}$ – двофазний (фази: Li_9Al_4 , Li_3Al_2). Максимальне зменшення об'єму комірки простежувалось для електрода на основі фази $LiAl$ ($-2,09\%$) за деінтеркаляції $0,16$ Li/ф.о. Зі збільшенням вмісту літію в електроді (для складів $Li_{60}Al_{40}$ і $Li_{69}Al_{31}$) зростає час розряду та його кількість під час розряд, а для бінарного інтерметаліду Li_3Al_2 зменшення об'єму становить $-1,83\%$, кількість мобільного літію для сплаву $Li_{60}Al_{40}$ становить $0,52$ Li/ф.о. Електрод на основі $Li_{69}Al_{31}$ показав велике значення мобільності літію і вищий потенціал делітування ($1,7-0,6$ В), для якого значення електрохімічно активного літію сягає $1,6$ Li/ф.о. ($12,5$ ат. % Li).

Для низки сплавів легованих бором були вивчені електрохімічні властивості: $Li_{50}Al_{45}B_5$ (максимальне зменшення об'єму комірки для електрода на основі фази $LiAl$ $-1,35\%$, а кількість інтеркальованого літію $0,18$ Li/ф.о), $Li_{60}Al_{35}B_5$ (максимальне зменшення об'єму комірки для електрода на основі фази Li_3Al_2 $-0,65\%$, а кількість інтеркальованого літію $0,61$ Li/ф.о), $Li_{69}Al_{26}B_5$ (зразок продемонстрував найкращий результат значення електрохімічно активного літію $1,8$ Li/ф.о. ($13,8$ ат. % Li) для електрода на основі фази Li_9Al_4 та Li_3Al_2).

Для вивчення електрохімічного делітування були синтезовані $LiAl_3C_x$ (СТ $CaTiO_3$, надструктура до $AuCu_3$), Si- та Ge-стабілізовані фази з кристалічною структурою $AuCu_3$. Параметри елементарної комірки для досліджуваних фаз:

Si-вмісна фаза $a = 4,006(3) \text{ \AA}$, $V = 64,3(1) \text{ \AA}^3$; Ge-вмісна фаза $a = 4,015(2) \text{ \AA}$, $V = 64,72(9) \text{ \AA}^3$; фаза LiAl_3C_x $a = 4,003(2) \text{ \AA}$, $V = 64,14(7) \text{ \AA}^3$.

Фаза $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ легована бором в якості анодного матеріалу, продемонструвала кількість електрохімічно деінтеркальованого літію більше 3,2 Li/ф.о., а кількість деінтеркальованого літію у фазі на основі $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ та вуглецевих нанотрубок становить 3,8 Li/ф.о.

Воденьсорбційні властивості були досліджені для сплаву складу Li_2AlB . Під час цього процесу утворюється Li_2AlBH_8 , що складається з LiAlH_4 та LiBH_4 (десорбція водню: LiAlH_4 при температурі вище $400 \text{ }^\circ\text{C}$ складає 2,6 ваг.%, LiBH_4 в температурному режимі між $400 \text{ }^\circ\text{C}$ - $500 \text{ }^\circ\text{C}$ – 13,8 ваг.%).

Інтерпретацію хімічного зв'язку проведено за допомогою результатів розрахунку електронної структури для шести сполук: Li_9Al_4 , LiAl_3B , ряду тернарних сполук в системі Li–B–C ($\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$, $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$, $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$), LiAl_3C .

Результати аналізу електронної структури бінарної сполуки Li_9Al_4 показують, що електронна густина найбільше сконцентрована навколо пари атомів Al–Al. Міцність зв'язування між ними оцінено із значень $-i\text{CONP} = 2,285 \text{ eV}$. В той час як взаємодія між атомами Li–Al значно слабша, її міцність дорівнює $-i\text{CONP} = 0,435 \text{ eV}$. Для Li_9Al_4 характерний металічний тип провідності, про що свідчить густина станів на рівні Фермі. У сполуці LiAl_3B найвища концентрація електронної локалізації спостерігаються на атомах бору. Це вказує на підвищену взаємодію (частка ковалентної взаємодії) між цими атомами та формування псевдо-аніону $[\text{Al}_6\text{B}]^{\delta-}$.

У сполуках $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ та $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ атоми літію позитивно поляризовані внаслідок зміщення електронної густини до атомів бору та карбону. Максимальні значення функції електронної локалізації знаходяться між атомами бору та карбону. Хоча між атомами бору та карбону є наявна ковалентна взаємодія, але в загальному випадку для сполуки $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ все таки є більша частка металічного тип провідності. Згідно квантово-хімічних розрахунків сполука $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ є напівпровідником із шириною забороненої зони $1,92 \text{ eV}$, у

якому є міцний ковалентний тип провідності між атомами карбону та бору, що утворюють шари.

У сполуці LiAl_3C атоми карбону концентрують електронну густину, про що свідчить високе значення функції електронної локалізації $\text{ELF} = 0,834$, тоді як атоми Li демонструють частково позитивний заряд. Такий розподіл функції свідчить про наявність додаткової іонної взаємодії між атомами літію та p -елементів, однак переважаючою складовою хімічного зв'язку у цій фазі є металічний зв'язок.

Ключові слова: синтез, рентгенівський фазовий аналіз, монокристал, кристалічна структура, ізотермічний переріз, фазові рівноваги, електрохімічне літування, воденьсорбційні властивості, функція електронної локалізації, p -елементи, електронна мікроскопія, напівпровідники, заборонена зона.

SUMMARY

Viktoriia Milashius. Synthesis of alloys in the Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn} system, their phase composition, phase structure, hydrogen sorption and electrochemical properties.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of 10 – Natural Sciences in specialty 102 – Chemistry. Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The main objective of the research is the optimization of the synthesis method of lithium-based system alloys; studying the interaction of lithium with p-elements of group III (B, Al) and IV (C, Si, Ge, Sn); determination of the crystalline structure of compounds; calculation of the electronic structure of individual compounds; study of electrochemical and hydrogen sorption properties of individual phases. The main criteria for selecting compounds for the study of these properties were their structural features, specifically the presence of voids in the crystal lattice for the possibility of including lithium atoms or hydrogen atoms into the intermetallic matrix structure. Alloys for the synthesis study were produced using various methods: solid-phase synthesis, electric arc melting, induction melting in tantalum containers. Subsequent study of the synthesized alloys was conducted using a complex of modern methods, namely: X-ray phase analysis; X-ray structural analysis for deciphering and refining the crystalline structure by both powder method and single crystal method; scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy, differential scanning calorimetry. For several alloys, electrochemical and hydrogen sorption properties were studied, the electronic structure was calculated with an analysis of the electron localization function (ELF) and density of electronic states (DOS). From the population analysis of the orbital Hamiltonian (-iCOHP), the strength of the chemical bond between atoms in the structures of the studied intermetallics was assessed.

In the dissertation, the isothermal section of the state diagram for the Li–B–C system at 500 °C was investigated for the first time and compared with the isothermal

section of the state diagram at 400 °C, which we had previously studied. For three new ternary compounds and one refined – $\text{Li}_{1-0.98}\text{BC}$ (Structural Type ZrBeSi , Pearson Symbol $hP6$, Space Group $P6_3/mmc$, $a = 2.74736(2)$ Å, $c = 7.0573(3)$ Å), characteristic homogeneity regions are observed, due to the inclusion/exclusion of lithium from heterocarbon layers, as well as mutual substitution between carbon and boron atoms. Compounds $\text{Li}_{1-0.96}\text{BC}_3$ (Pearson Symbol $hP6-1$, Space Group $P-6m2$, $a = 2.5397(2)$ Å, $c = 7.5969(3)$ Å), $\text{Li}_{1-0.94}\text{B}_2\text{C}_2$ (Pearson Symbol $hP18-3$, Space Group $P6_3/mmc$, $a = 2.5899(4)$ Å, $c = 22.674(3)$ Å), $\text{Li}_{2-1.97}\text{B}_{1.97-2.03}\text{C}_{1.03-0.97}$ (Pearson Symbol $tP10$, Space Group $P-4m2$, $a = 4.1373(3) - 4.1402(2)$ Å, $c = 7.1045(14) - 7.1060(12)$ Å) represent new structural types.

For the first time, a partial isothermal section of the state diagram for the Li–Al–C system at 400 °C was investigated, and the existence of five new ternary compounds was established: $\text{Li}_{0.67-0.39}\text{Al}_{0.33-0.61}\text{C}_{0.17-0.085}$ (Structural Type NaCl , Pearson Symbol $cF24$, Space Group $Fm-3m$, $a = 4.4541(5)$ Å); LiAl_3C_x (Structural Type CaTiO_3 , Space Group $Pm-3m$, $a = 4.003(2)$ Å); LiAlC_3 (Structural Type CaTiO_3 , Space Group $Pm-3m$, $a = 4.050(1)$ Å), while the crystalline structures of compounds LiAl_2C and LiAlC_2 are unknown, presumably the compounds have a stable composition.

The isothermal section of the state diagram for the Li–Al–B system at 400 °C was explored, and the existence of three new ternary compounds was established: LiAlB (Structural Type BaLiSi , Pearson Symbol $hP12$, Space Group $P-6m$, $a = 3.0703(2)$ Å, $c = 3.2848(3)$ Å); $\text{Li}_{1.27}\text{Al}_{2.73}\text{B}$ (Structural Type F_4N , Pearson Symbol $cP5$, Space Group $Pm-3m$, $a = 4.049(1)$ Å); LiAl_3B_x , $x = 0.6$ (Structural Type CaTiO_3 , Space Group $Pm-3m$, $a = 4.042(1)$ Å), along with the confirmation of the compound LiAlB_{14} .

In the Li–Si–B system, some alloys were synthesized to explore the potential of forming ternary compounds. A compound of the composition $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0.5}$ was found, crystallizing in the orthorhombic system (unique structural type, Space Group $Pnma$, Pearson Symbol $oP156$, $a = 8.5660(1)$ Å, $b = 19.7060(2)$ Å, $c = 14.2990(2)$ Å, $Z = 8$).

In the boron and carbon-rich areas, the B–C system was thoroughly studied, and a refined binary state diagram was constructed. It was established that the B_{25}C phase decomposes at a temperature of 1215 °C into B_4C and B, and BC_3 (Structural Type

unique, Space Group $P-6m2$, Pearson Symbol $hP4$, $a = 2.4588(4)$, $c = 6.770(2)$ Å) decomposes at a temperature of 1235 °C into B_4C and C.

As a result of the inclusion of lithium atoms in the void, which is in the form of a truncated tetrahedron (12-vertex polyhedron of Laves), a superstructure of the composition LiB_{25} (Structural Type unique, Space Group $P4_12_12$, $a = 10.1880(7)$ Å, $c = 14.469(1)$ Å) is formed, which was studied by the single crystal method. In the compound LiB_{25} , the reversible amount of lithium is 0.012 Li/f.u.

Electrochemical delithiation was conducted for binary compounds of the Li–Al system. The $Li_{50}Al_{50}$ sample contained a binary phase of LiAl, the $Li_{60}Al_{40}$ sample – the phase Li_3Al_2 , the $Li_{69}Al_{31}$ sample – biphasic (phases: Li_9Al_4 , Li_3Al_2). The maximum reduction in cell volume was observed for the electrode based on the LiAl phase (–2.09%) during deintercalation of 0.16 Li/f.u. With an increase in the lithium content in the electrode (for compositions $Li_{60}Al_{40}$ and $Li_{69}Al_{31}$), the discharge time and its quantity increase during discharge, and for the binary intermetallic Li_3Al_2 , the volume reduction is –1.83%, the amount of mobile alloy $Li_{60}Al_{40}$ is 0.52 Li/f.u. The electrode based on $Li_{69}Al_{31}$ showed a large value of lithium mobility and a higher delithiation potential (1.7–0.6 V), for which the value of electrochemically active lithium reaches 1.6 Li/f.u. (12.5 at. % Li).

For a series of boron-alloyed compounds, electrochemical properties were studied: $Li_{50}Al_{45}B_5$ (maximum cell volume reduction for the electrode based on the LiAl phase –1.35%, and the amount of intercalated lithium is 0.18 Li/f.u.), $Li_{60}Al_{35}B_5$ (maximum cell volume reduction for the electrode based on the Li_3Al_2 phase –0.65%, and the amount of intercalated lithium is 0.61 Li/f.u.), $Li_{69}Al_{26}B_5$ (the sample showed the best result of electrochemically active lithium value 1.8 Li/f.u. (13.8 at. % Li) for the electrode based on the Li_9Al_4 phase).

For studying electrochemical delithiation, $LiAl_3C_x$ (Structural Type $CaTiO_3$, superstructure to $AuCu_3$), Si- and Ge-stabilized phases with the crystalline structure of $AuCu_3$ were synthesized. Cell parameters for the studied phases: Si-containing phase $a = 4.006(3)$ Å, $V = 64.3(1)$ Å³; Ge-containing phase $a = 4.015(2)$ Å, $V = 64.72(9)$ Å³; phase $LiAl_3C_x$ $a = 4.003(2)$ Å, $V = 64.14(7)$ Å³.

The phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ alloyed with boron, as an anode material, demonstrated an amount of electrochemically deintercalated lithium of more than 3.2 Li/f.u, and the amount of deintercalated lithium in the phase based on $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ and carbon nanotubes is 3.8 Li/f.u.

Hydrogen sorption properties were studied for the alloy composition Li_2AlB . During this process, Li_2AlBH_8 is formed, consisting of LiAlH_4 and LiBH_4 (hydrogen desorption: LiAlH_4 at temperatures above 400 °C constitutes 2.6 wt. %, LiBH_4 in the temperature range between 400 °C-500 °C – 13.8 wt. %).

The interpretation of the chemical bond was carried out using the results of the calculation of the electronic structure for six compounds: Li_9Al_4 , LiAl_3B , a series of ternary compounds in the Li–B–C system ($\text{Li}_{2-1.97}\text{B}_{1.97-2.03}\text{C}_{1.03-0.97}$, $\text{Li}_{1-0.96}\text{BC}_3$, $\text{Li}_{1-0.98}\text{BC}$), LiAl_3C .

The results of the analysis of the electronic structure of the binary compound Li_9Al_4 show that the electronic density is most concentrated around the pair of Al-Al atoms. The strength of the bond between them is estimated from the values of $-i\text{COHP} = 2.285 \text{ eV}$. In contrast, the interaction between Li-Al atoms is significantly weaker, with a strength of $-i\text{COHP} = 0.435 \text{ eV}$. Li_9Al_4 exhibits a metallic type of conductivity, as indicated by the density of states at the Fermi level. As for the compound LiAl_3B , the highest indicators of electronic localization are observed on the boron atoms located at the center of octahedra with aluminum atoms. This suggests an enhanced interaction between these atoms and the formation of a pseudo-anion $[\text{Al}_6\text{B}]^{\delta-}$. The strongest type of conduction is observed between aluminum and boron atoms.

In the compounds $\text{Li}_{1-0.96}\text{BC}_3$ and $\text{Li}_{2-1.97}\text{B}_{1.97-2.03}\text{C}_{1.03-0.97}$, lithium atoms are positively polarized due to the displacement of electronic density towards boron and carbon atoms. The maximum values of the electronic localization function are found between boron and carbon atoms. Although there is a covalent interaction between boron and carbon atoms, in general, for the compound $\text{Li}_{2-1.97}\text{B}_{1.97-2.03}\text{C}_{1.03-0.97}$, there is still a larger fraction of metallic type of conduction. The compound $\text{Li}_{1-0.98}\text{BC}$ is a semiconductor with a bandgap of 1.92 eV, where there is a strong covalent type of conduction carbon and boron atoms in the layers.

In the compound LiAl_3C , carbon atoms attract electronic density towards themselves, as indicated by a high value of the electronic localization function $\text{ELF} = 0.834$, while Li atoms demonstrate positive polarization. Such a distribution of the function indicates the presence of additional ionic interaction between lithium and *p*-elements. However, the predominant component of the chemical bond in this phase is the metallic bond.

Keywords: synthesis, X-ray phase analysis, single crystal, crystal structure, isothermal section, phase equilibria, electrochemical lithiation, hydrogen sorption properties, electron localization function, *p*-elements, electron microscopy, semiconductors, band gap.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus, Web of Science)

1. Pavlyuk, V., **Milashys, V.**, Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2015). A new tetragonal structure type for $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. *Acta Cryst. C*, 71(1), 39-43. (**Квартиль – Q3**)

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

2. **Milashius, V.**, Pavlyuk, V., Kluzia, K., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2017). LiBC_3 : a new borocarbide based on the grapheme and heterographeme networks. *Acta Cryst. C*, 73, 984-989. (**Квартиль – Q1**)

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

3. **Milashius, V.**, Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2018). Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorganic chemistry frontiers*, 5, 853-863. (**Квартиль – Q1**)

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

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Кордан, В., **Мілашюс, В.**, Тарасюк, І., Павлюк, В. (2021). Електрохімічне делітування бінарних LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 та легованих бором фаз. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 62, 77-87.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.077>

2. Кордан, В., **Мілашюс, В.**, Тарасюк, І., Павлюк, В. (2023). Електронна структура сполуки LiAl_3B_x . Вплив бору на деінтеркаляцію літію. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 64, 64-72.

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

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Мілашюс, В.**, Дмитрів, Г., Тарасюк, І., Павлюк, В. (2013). *Структурні дослідження фаз системи Li–B–C*. Зб. наук. праць XIV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів, Н85.

2. **Milashius, V.**, Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2017). *New hexagonal structure type of $LiBC_3$* . Зб. наук. праць XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, Львів, Н20.

3. **Milashius, V.**, Kordan, V., Pavlyuk, V., Dmytriv, G. (2018). *Electrochemical delithiation of $LiAl$ and Li_3Al_2 phases*. Book Abs XXI Int. Sem. Phys. Chem. Solids, Częstochowa, 53.

4. **Мілашюс, В.**, Кордан, В., Павлюк, В. (2018). *Вплив бору на процес делітування фази $Li_9Al_{4-x}B_x$* . Тези допов. XX Укр. конф. неорган. хімії, Дніпро, 176.

5. **Мілашюс, В.**, Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2019). *Електрохімічний синтез сполуки LiB_{25}* . Зб. наук. праць XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, Львів, Н31.

6. **Milashius, V.**, Kordan, V., Tarasiuk, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2019). *Influence of boron on the electrochemical delithiation of the Li_xAl_y phases*. Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, 142.

7. **Milashius, V.**, Kordan, V., Gubay, A., Tarasiuk, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2020). *Crystal and electronic structure of LiB_xAl_3* . Book Abstr. III Int. (XII Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems”, Vinnytsia, 55.

8. **Milashius, V.**, Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (2023). *Synthesis and electronical delithiation of $Li_{17}Sn_4$ doped by boron*. Book Abs. III Int. (XVI Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems”, Vinnytsia, 34.

9. **Мілашюс, В.**, Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2023). *Синтез та фазовий склад композиту $Li_{17}Sn_4$ на основі та вуглецевих нанотрубок*. Зб. наук. праць XIX Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2023”, Н30.

10. **Milashius, V.**, Kordan, V., Pavlyuk, V. (2023). *A compositional and structural refinements for $Li-B-C$ phases*. Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P25.

11. **Milashius, V.,** Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (2023). *Electronic structure of $LiAl_3C_x$ compound and electrochemical delithiation of the related phases.* Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P56.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	35
1.1 Вихідні компоненти.....	28
1.2 Характеристика діаграм стану подвійних систем та бінарних сполук	28
Система Li–C.....	28
Система B–C.....	29
Система Li–B.....	31
Система Li–Al.....	31
Система Al–B.....	33
Система Li–Si.....	34
Система Li–Sn.....	35
Система Ge–Li.....	36
Система B–Sn.....	39
Система B–Ge.....	39
Система B–Si.....	40
Система Al–Si.....	42
Система Al–Ge.....	42
Система Al–Sn.....	42
Система Al–C.....	43
1.3 Характеристика споріднених потрійних систем Li – X(III) – Y(IV).....	45
Система Li–B–C.....	45
Система Li–Al–B.....	45
Система Li–Al–Si.....	45
Система Li–Al–Ge.....	46
Система Li–Al–Sn.....	47
1.4 Літєві сплави як електродні матеріали для хімічних джерел струму.....	49

	16
1.5 Воденьсорбційні матеріали на основі літію.....	51
1.5 Висновки з літературного огляду.....	52
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ.....	54
2.1 Об'єкти дослідження.....	54
2.2 Твердофазний синтез.....	54
2.3 Електродугове сплавляння.....	54
2.4 Індукційне сплавляння.....	54
2.5 Рентгенівський фазовий аналіз.....	55
2.6 Уточнення кристалічної структури методом порошку.....	56
2.7 Уточнення кристалічної структури методом монокристалу.....	57
2.8 Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.....	58
2.9 Електрохімічне дослідження сплавів.....	59
2.10 Газове гідрування сплавів.....	60
2.11 Розрахунок функції електронної локалізації.....	60
2.12 Диференційно скануюча калориметрія.....	60
2.13 Емісійна полуменева фотометрія.....	60
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК.....	61
3.1 Система Li–B–C.....	61
3.1.1 Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук	61
3.1.2 Кристалічна структура сполуки $Li_{2-1,97}B_{1,97-2,03}C_{1,03-0,97}$	62
3.1.3 Кристалічна структура сполуки $Li_{1-0,96}BC_3$	66
3.1.4 Кристалічна структура сполуки $Li_{1-0,94}B_2C_2$	70
3.1.5 Кристалічна структура сполуки $Li_{1-0,98}BC$	74
3.1.6 Кристалічна структура сполуки LiB_{25}	78
3.1.7. Кристалохімічний аналіз сполуки BC_3	80
3.2 Система Li–Al–C.....	84
3.2.1 Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук.....	84
3.1.2 Кристалічна структура сполуки $Li_{0,67-0,39}Al_{0,33-0,61}C_{0,17-0,085}$	86

	17
3.1.3 Кристалічна структура сполуки LiAl_3C_x та LiAlC_3	88
3.3 Система $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$	89
3.3.1 Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук.....	89
3.3.2 Кристалічна структура сполуки LiAlB	91
3.3.3 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,75}\text{B}$	93
3.3.4 Кристалічна структура сполуки LiAl_3B_x	93
3.4 Система $\text{Li}-\text{Si}-\text{B}$	94
3.4.1 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{12}\text{Si}_{17}\text{B}_{0,5}$	95
РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ. ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ	97
4.1 Електрохімічне делітування бінарних сполук системи $\text{Li}-\text{Al}$	97
4.2 Електрохімічне делітування тернарних фаз системи $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$	100
4.3 Електрохімічний синтез сполуки LiB_{25}	106
4.4 Електрохімічне делітування сполуки LiAl_3B_x	113
4.5 Синтез та електрохімічне делітування сполуки $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ легованим бором.....	117
4.6 Синтез та фазовий склад композиту $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ на основі та вуглецевих нанотрубок.....	119
4.7 Електрохімічне делітування сполук $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$, $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$, LiAl_3C_x	121
4.8 Гідрування сплаву складу $\text{Li}_{50}\text{Al}_{25}\text{B}_{25}$	123
РОЗДІЛ 5 ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	126
5.1 Структурні особливості боридів та борокарбідів.....	126
5.2 Кристалохімічний аналіз сполук $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ та $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$	127
5.3 Інтерпретація електронної структури.....	128
5.3.1 Інтерпретація електронної структури сполук систем $\text{Li}-\text{Al}$ і $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$	128
5.3.2 Інтерпретація функції локалізації електронної густини для сполук системи $\text{Li}-\text{B}-\text{C}$	131
Сполука $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$	131
Сполука $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$	132

	18
Сполука $\text{Li}_{1-0,98}\text{VC}$	132
5.3.3 Інтерпретація функції локалізації електронної густини для сполуки LiAl_3C	134
ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	139
ДОДАТОК А.....	157
ДОДАТОК Б.....	161
ДОДАТОК В.....	165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ат. %	– атомні відсотки;
ваг. %	– вагові відсотки;
L	– область рідини;
НТМ, ВТМ	– низькотемпературна модифікація, високотемпературна модифікація;
ДСК	– диференційна скануюча калориметрія;
ЕДРС	– енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;
РФА	– рентгенофазовий аналіз;
РСА	– рентгеноструктурний аналіз;
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія;
КМ	– координаційний многогранник;
КЧ	– координаційне число;
ПГ	– просторова група;
СП	– символ Пірсона;
СТ	– структурний тип;
ПСТ	– правильна система точок;
КЗП	– коефіцієнт заповненості позицій;
a, b, c	– параметри елементарної комірки;
$x/a, y/b, z/c$	– координати атомів у частках параметрів комірки;
...	– дані відсутні;
$U_{iso}, U_{ij}, U_{екв}$	– параметри ізотропного, анізотропного коливання атомів та еквівалентний параметр;
Z	– число формульних одиниць;
ХДЕЕ	– хімічні джерела енергетичної енергії;
ф.о.	– формульна одиниця;
ELF	– функція локалізації електронів;
DOS	– густина станів;
СОНР/іСОНР	– заселеність Гамільтоніана кристалічних орбіталей / інтегральна заселеність Гамільтоніана кристалічних орбіталей.

ВСТУП

Актуальність теми. Вивчення нових матеріалів для літєвих батарей відкриває широкі горизонти для поліпшення їхньої ефективності, довговічності та безпеки. За допомогою інноваційних матеріалів можемо досягти більш високих ємностей зберігання енергії, зменшивши при цьому ризик термічних реакцій. Сучасні дослідження у сфері сплавів спрямовані на зниження залежності від рідкісних і дорогих матеріалів, що може робити літєві батареї доступнішими та стійкими до коливань ринкових цін. У цілому, інтенсивні наукові розробки у цій галузі обіцяють значне поліпшення характеристик літєвих батарей в найближчому майбутньому. Завдяки вивченню багатоконпонентних систем, зокрема побудови діаграм фазових рівноваг, визначення кристалічної структури фаз, визначення розчинності компонентів один в одному та областей гомогенності сполук, аналізу їхньої електронної структури, дослідження хімічних та фізичних властивостей залежно від умов синтезу фаз, можна розробляти матеріали з наперед заданими характеристиками.

Сполуки на основі бору, алюмінію та вуглецю активно застосовують в металургії, медицині, ядерній фізиці, електроніці тощо. Бор знаходить застосування як добавка при отриманні корозійностійких і жаростійких сплавів. Поверхнєве насичення сталевих деталей бором підвищує їх механічні і антикорозійні властивості [1].

Властивості окремих компонентів дозволяють зробити припущення, що сплави досліджуваних потрібних систем повинні мати широкий спектр фізико-хімічних властивостей.

У сучасному світі, де електроніка є невід'ємною частиною нашого життя, збереження енергії та розвиток нових джерел живлення є чи не першочерговим. Найважливішим у цьому напрямку став розвиток літій-іонних батарей, які забезпечують енергією електронні пристрої: від смартфонів до електромобілів.

Однак, щоб забезпечити кращу ефективність та надійність роботи літій-іонних батарей, необхідно досліджувати структурні особливості та властивості різних фаз системи, саме тому ця тема є важливою і актуальною.

З огляду на зростаючу проблему забруднення довкілля та зміни клімату на планеті, перехід до стійких джерел енергії є надзвичайно важливим завданням. Саме літій-іонні батареї можуть стати ключовим елементом у забезпеченні стійкої енергетичної системи та зменшенні негативного впливу на довкілля.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно з держбюджетними темами, де здобувачка виконувала частину експериментальних досліджень: ХН-13Ф «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ державної реєстрації 0115U003257); ХН-73Ф «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ державної реєстрації 0118U003609); ХН-18Ф «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення вискоєфективних матеріалів» (№ державної реєстрації 0121U109766); ФЗ-39НФ «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (№ державної реєстрації 0123U100599).

Виконавцем проведено низку робіт: синтез сплавів системи методом електродугового сплавляння, фазовий аналіз зразків, визначення кристалічної структури сполук, електрохімічне втілення літію в сполуки.

Обґрунтування вибору теми дослідження. Необхідність створення нової прогресивної техніки та реалізація ресурсоохоронного напрямку в розвитку економіки ставить завдання прискорення розвитку і збільшення синтезу нових матеріалів, покращення їх техніко-економічних показників. Основою пошуку нових матеріалів є вивчення фазових діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів у системах, та їхньої кристалічної структури. Оскільки сучасні тенденції розвитку науки стосуються енергоощадливості та переходу на альтернативні джерела енергії, виникає необхідність пошуку матеріалів, які б володіли високим значенням енергоємності під час використання їх як електродних матеріалів хімічних джерел енергії, чи мали б високу сорбційну

ємність в процесах накопичення та зберігання водню. До таких матеріалів можуть належати сплави систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}.

Мета і завдання дослідження. Пошук найефективнішого методу синтезу сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}; встановлення взаємодії літію з *p*-елементами III (B, Al) та IV (C, Si, Ge, Sn) груп; визначення кристалічної структури сполук; визначення електронної структури для окремих сполук систем; дослідження електрохімічних та воденьсорбційних властивостей окремих сполук.

Об’єкт дослідження – взаємодія компонентів у подвійних і потрійних системах Li з *p*-елементами III (B, Al) та IV (C, Si, Ge, Sn) груп.

Предмет дослідження – діаграми стану систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}; кристалічна структура сполук; електрохімічні та воденьсорбційні властивості бінарних та тернарних сполук, визначення електронної структури сполук.

Методи дослідження – твердофазний синтез; електродугове та індукційне сплавлення; рентгенівський фазовий (порошкові дифрактометри ДРОН-2.0М (Fe K_{α} – випромінювання) і STOE STADI P (Mo K_{α} та Cu K_{α} – випромінювання)) і структурний аналіз (монокристальний дифрактометр Oxford Diffraction Xcalibur (Mo K_{α} – випромінювання)); скануюча електронна мікроскопія; енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (електронний мікроскоп Tescan VEGA3 LMU та енергодисперсійний рентгенівський аналізатор Oxford Instruments Aztec ONE); електрохімічне дослідження сплавів (2- та 3-електродні моделі Swagelok cell, гальваностат Mtech G410-2, потенціостат CHinstruments); газове гідрування сплавів (гравіметричний сорбційний аналізатор IGA компанії Hiden Isochema); емісійна полуменева фотометрія (Flapho-4, Carl Zeiss Jena); диференційно скануюча калориметрія (NETZSCH STA-409); розрахунок електронної структури.

Наукова новизна одержаних результатів. Досліджено взаємодію компонентів в системах, що містять Li та *p*-елементи III та IV групи при температурі 400 °C та 500 °C; побудовано їхні ізотермічні перерізи; уточнено діаграму стану бінарної системи B–C; визначено кристалічну структуру нових тернарних сполук (власний структурний тип); досліджено електрохімічні

властивості бінарних та тернарних сполук; досліджено гідрогенсорбційні властивості для однієї фази; проведена інтерпретація функції електронної густини та встановлено типи хімічного зв'язку для 6 сполук.

Практичне значення одержаних результатів. Аналіз та вивчення тернарних діаграм стану, а також кристалічної структури сполук дозволяє спрогнозувати структуру сполук у споріднених системах. Відомості про тип хімічного зв'язку з високою ймовірністю моделюють фізико-хімічні властивості сполук. Відомості про кристалічну структуру нових сполук поповнили базу даних неорганічних речовин Pearson's Crystal Data (USA, Switzerland, Japan).

Особистий внесок здобувача. Безпосередньо дисертантом здійснено аналіз літературних джерел, частково синтез та термічне відпалювання зразків, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз сплавів, електрохімічні дослідження. Також експериментальні результати отримані за участю Кордана В.М., Дмитріва Г.С., Тарасюка І.І., Павлюка В.В. (ЛНУ імені Івана Франка). У центрі колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук” спільно з Корданом В.М виконано електронну мікроскопію (SEM), енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (ЕДРС) для зразків. Результати кристалічної структури сполук отримано в Університеті гуманітарних та природничих наук ім. Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща). Частина масивів рентгенівських дифракційних даних для зразків одержано на дифрактометрі STOE STADI P в науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка спільно з пров.наук.сп. Демченком П.Ю.

Мета і завдання дослідження, обговорення та обґрунтування результатів, підготовка наукових публікацій проведено разом з науковим керівником доктором хімічних наук, професором Павлюком В.В.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на міжнародних та всеукраїнських конференціях: XIV Науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2013” (Львів, 26-29 травня 2013 р.); XVI Науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2017” (Львів, 28-31 травня

2017 р.); XXI *International Seminar on Physics and Chemistry of Solids* (Częstochowa, 2018); XX Українська конференція з неорганічної хімії (Дніпро, 17-20 вересня 2018р.); XVII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019” (Львів, 2-5 червня 2019 р.); XIV *International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds* (Lviv, 2019); (XIII Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems” (25-27 March 2020); VI Міжнародна (XVI Українська) наукова конференція “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця, 21–23 березня 2023 р.); XIX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023” (Львів, 29-31 травня 2023 р.); XV *International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds* (Lviv, 26-27 September, 2023).

Результати дисертації були представлені на трьох звітних конференціях університету (2017, 2018, 2019 р.).

Публікації. За отриманими результатами наукових досліджень опубліковано 5 наукових статей у фахових журналах України та іноземних журналах (3 з них у виданнях з імпаکت-фактором) та 11 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел (144 найменувань) та 3 додатків. Загальний обсяг роботи викладений на 166 сторінках друкованого тексту включно зі списком використаних джерел, містить 40 таблиць і 70 рисунків.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У розділі зібрано дані про чисті компоненти, діаграми стану подвійних систем, що обмежують досліджувані потрійні, а також діаграми стану споріднених потрійних систем. Для бінарних та тернарних сполук був проведений детальний аналіз кристалічної структури.

1.1 Вихідні компоненти

Компонентами в досліджуваних потрійних системах є такі як літій, бор, алюміній, вуглець, кремній, германій та олово. Усі дані щодо кристалічної будови, алотропних модифікації наведено в таблицях 1.1 та 1.2.

Таблиця 1.1 Кристалографічні характеристики чистих компонентів

Елемент (модифікація)	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Li (<i>cub</i>)	Cu	<i>Fm-3m</i>	<i>cF4</i>	4,3271	–	–	2
α -Li	Mg	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP2</i>	3,111	–	5,093	3
Li (<i>rhom</i>)	Sm	<i>R-3m</i>	<i>hR29</i>	3,101	–	22,7649	4
β -Li	W	<i>Im-3m</i>	<i>cI2</i>	3,4361	–	–	5
Li (<i>hp3</i>)	Na	<i>I-43d</i>	<i>cI16</i>	5, 138	–	–	6
Li(<i>hp2</i>)	Hg	<i>R-3m h</i>	<i>hR3</i>	2,4023	–	5,5159	6
Al	Cu	<i>Fm-3m</i>	<i>cF24</i>	4,04497	–	–	7
B	B	<i>P4₁</i>	<i>tP196</i>	10,14	–	14,17	8
B (<i>tetr</i>)	B	<i>P4₂/nnm</i>	<i>tP50</i>	8,708	–	5,075	9
B (<i>hp</i>)	B	<i>Pnnm</i>	<i>oP28</i>	4,7208	5,2508	6,4015	10
B (<i>rhom1</i>)	B	<i>R-3m h</i>	<i>hR423</i>	10,932	–	23,823	11
B(<i>m rhom</i>)	B	<i>R-3m h</i>	<i>hR45</i>	5,5940	–	12,0756	9
B (<i>rhom2</i>)	B	<i>R-3m h</i>	<i>hR36</i>	4,5799	4,5799	11,793	12

Продовження таблиці 1.1

B	B	<i>Pa-3</i>	<i>cP48</i>	7,3195	–	–	13
B (<i>tricl</i>)	B	<i>P₁(1)</i>	<i>aP212</i>	10,083	10,172	17,571	14
B (<i>rhom1</i>)	B	<i>P₁(1)</i>	<i>hR423</i>	10,0929	10,1568	10,1576	14
C (<i>dia</i>)	C	<i>Fd-3m</i>	<i>cF8</i>	3,5675	–	–	15
C (<i>gra</i>)	C-a	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP4</i>	2,4805	–	6,7124	16
C (<i>dense2</i>)	C	<i>Im-3m</i>	<i>cI16</i>	4,279	–	–	17
C (<i>dia 8H</i>)	C	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP16</i>	2,481	–	16,268	18
C (<i>gra 3R</i>)	C	<i>R-3m</i>	<i>hR6</i>	2,48	–	10,11	19
C (<i>dense1</i>)	Si	<i>Ia-3</i>	<i>cI16</i>	4,293	–	–	20
C (<i>gra</i>)	C-a	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP4</i>	2,5239	–	4,1213	21
Sn(<i>hp3</i>)	W	<i>Im-3m</i>	<i>cI2</i>	3,0749	–	–	22
α -Sn	C	<i>Fd-3m</i>	<i>cF8</i>	5,43	–	–	23
β -Sn	Sn	<i>I4₁/amd</i>	<i>tI4</i>	5,83	–	3,184	24
γ -Sn	Sn	<i>Cmmm</i>	<i>oS2</i>	3,181	5,8308	2,9154	25
Si	C	<i>Fd-3m</i>	<i>cF8</i>	5,3839	–	–	26
Si	Ge	<i>Fd-3m</i>	<i>cF136</i>	14,626	–	–	27
Si (<i>hp6</i>)	Cu	<i>Fm-3m</i>	<i>cF4</i>	3,34	–	–	28
Si (<i>m-hp1</i>)	Si	<i>Ia-3</i>	<i>cI16</i>	6,6218	–	–	29
Si	Mg	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP2</i>	2,4729	–	4,1880	30
Ge	C	<i>Fd-3m</i>	<i>cF8</i>	5,630	–	–	31
Ge	Si	<i>Ia-3</i>	<i>cI16</i>	6,932	–	–	32
Ge	Mg	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP2</i>	2,398	–	3,909	33
Ge (<i>m 4H</i>)	Ge	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP8</i>	3,99019	–	13,1070	34
Ge (<i>hp1</i>)	Sn	<i>I4₁/amd</i>	<i>tI4</i>	4,945	–	27,24	35
Ge (<i>m-hp2</i>)	Ge	<i>P4₁2₁2</i>	<i>tP12</i>	5,7212	–	6,5776	36

Таблиця 1.2 Деякі фізичні параметри чистих компонентів [37]

Елемент	Атомний радіус, Å	Іонний радіус, Å	Ковалентний радіус, Å	Електро-негативність (за Полінгом)	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Густина, кг/м ³
Li	1,52	0,76	1,28±7	0,98	181	1330	534
Al	1,43	0,51	1,18	1,16	660,5	2467	2698,9
B	0,831	0,23	0,88	2,04	2075	3926	2340 (крист.) 1730 (аморф.)
C	0,91	0,16 (C ⁴⁺); 2,6 (C ⁴⁻)	0,77 (<i>sp</i> ³); 0,73 (<i>sp</i> ²); 0,69 (<i>sp</i>)	2,55	3550	4827	2267
Sn	1,62	0,93 (Sn ²⁺); 0,74 (Sn ⁴⁺)	1,40	1,96	232	2270	7310
Si	1,17	0,42 (Si ⁴⁺); 2,71 (Si ⁴⁻)	1,11	1,90	1409, 85	2354	2330
Ge	1,225	0,53 (Ge ⁴⁺); 0,73 (Ge ²⁺)	1,22	2,01	937,4	2829,85	5323

1.2 Характеристика діаграм стану подвійних систем та бінарних сполук

У цьому розділі подано літературні відомості про подвійні системи, які обмежують досліджені потрійні.

Система Li–C

Діаграма стану системи Li–C [38] показана на рисунку 1.1 (а), компоненти розчинні один в одному в рідкому стані і практично нерозчинні у твердому стані.

Температура плавлення Li – 180,6 °С, а С – 3547 °С.

Літій існує у двох поліморфних модифікаціях: $\alpha(\text{Li})$ – НТМ і $\beta(\text{Li})$ – ВТМ. Перехід $\alpha(\text{Li}) \leftrightarrow \beta(\text{Li})$ відбувається при - 193 °С.

У системі існує 6 сполук (C_{72}Li , C_{36}Li , C_{18}Li , C_{12}Li , C_6Li , CLi), механізм утворення яких не досліджено, а кристалічна структура не встановлена повністю (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–C

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
C_2Li_2	$\text{Rb}_2[\text{O}_2]$	<i>oI8</i>	<i>Immm</i>	3,655	5,440	4,830	39
Li_2C_2	CaF_2	<i>cF18</i>	<i>Fm-3m</i>	5,960	–	–	40
Li_2C_2	7,801	–	10,865	41
LiC_3	LiC_3	<i>hP16</i>	<i>P6_3/mmc</i>	4,30	–	7,40	39
LiC_6	LiC_6	<i>hP7</i>	<i>P6/mmm</i>	4,290	–	3,73	42
LiC_{12}	<i>гексаг.</i>	4,290	–	7,029	39
LiC_{18}	<i>гексаг.</i>	4,280	–	10,440	39

Сполука CLi існує у двох поліморфних модифікаціях – НТМ $\alpha(\text{CLi})$ і ВТМ $\beta(\text{CLi})$.

У системі відбувається неваріантне евтектичне перетворення $L \leftrightarrow Li + \alpha$ (Li) при 175 °С.

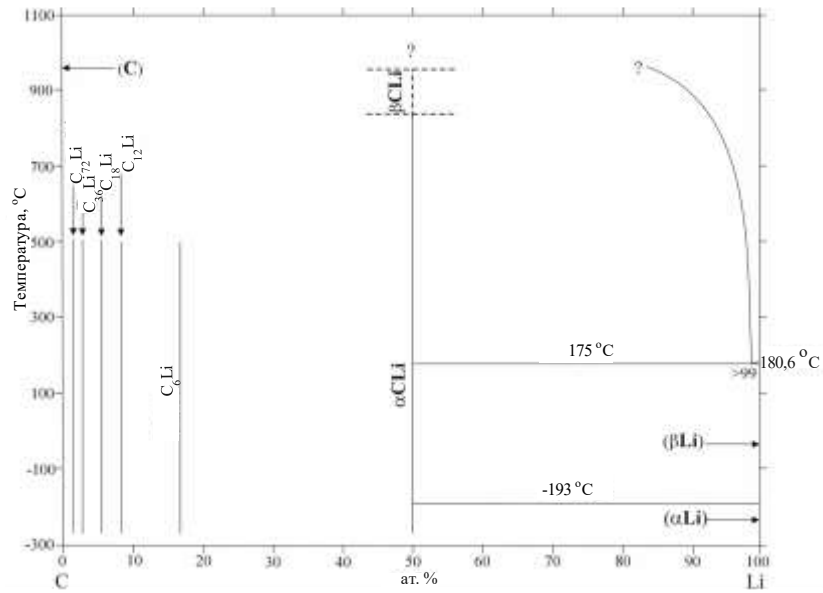
Система В–С

Діаграма стану двокомпонентної системи В–С[38] показана на рисунку 1.1(б). Компоненти нерозчинні один в одному у рідкому стані та практично нерозчинні у твердому. Температура плавлення В – 2095 °С, а С – 3547 °С.

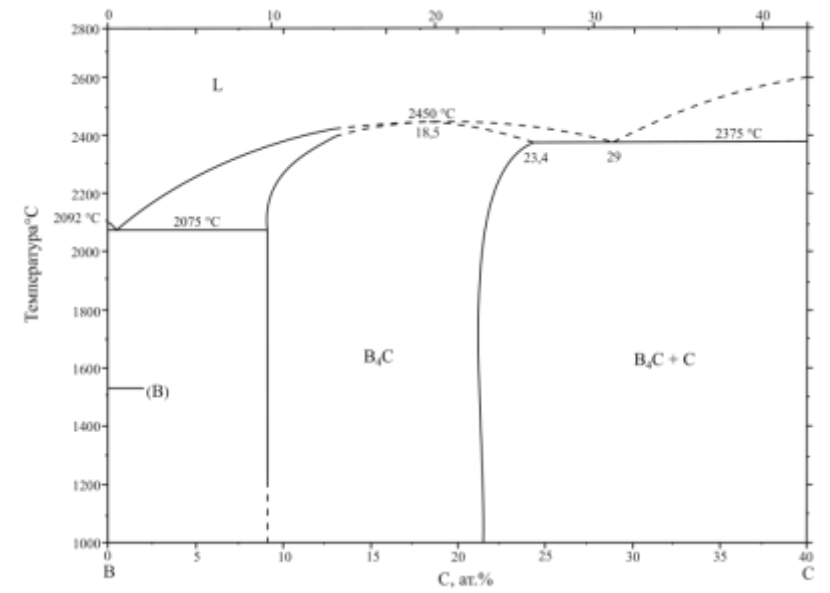
У системі існує одна сполука V_4C , що плавиться конгруентно і утворюється з розплаву за реакцією $L \leftrightarrow V_4C$ при 2450 °С і є сполукою змінного складу з областю гомогенності $\approx 24,3$ %, . Сполука V_4C має такі кристалографічні характеристики: СТ $V_{13}C_2$, СП $hR45$, ПГ $R-3m h$, $a = 5,6039(4) \text{ \AA}$, $c = 12,0786(14) \text{ \AA}$ [43].

У системі відбуваються евтектичні неваріантні перетворення:

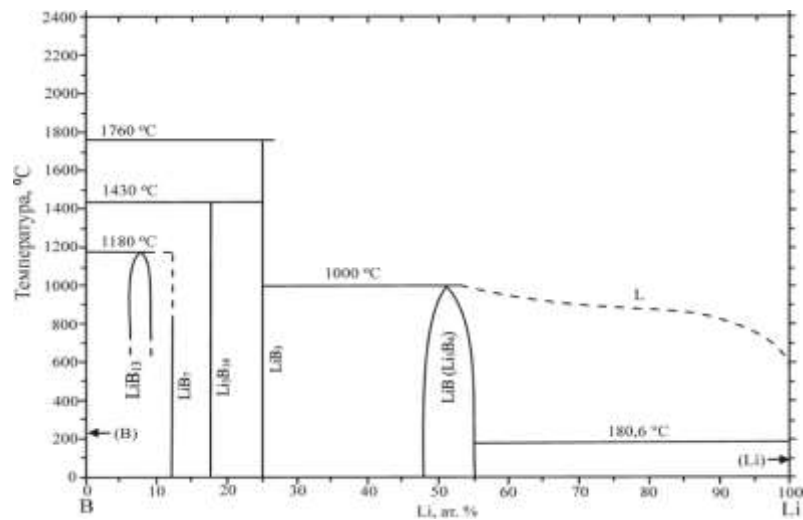




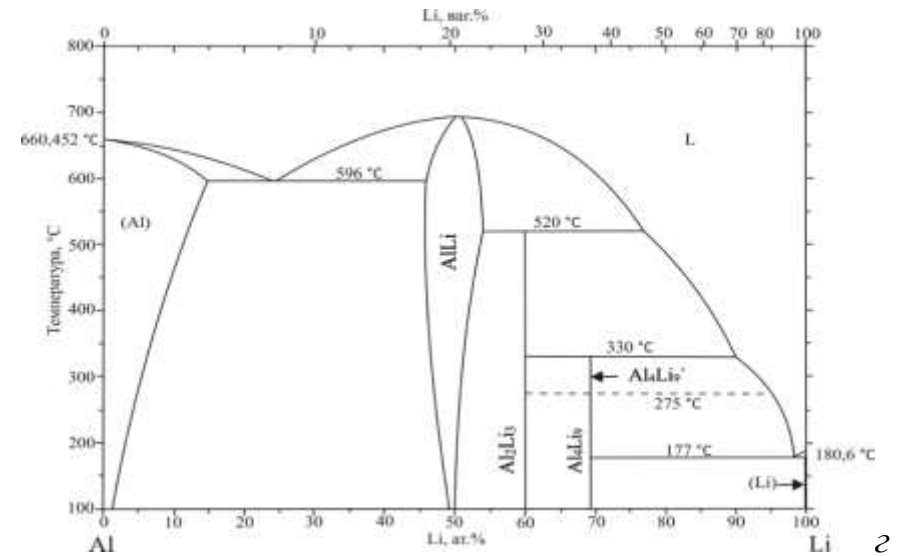
a



b



v



z

Рис. 1.1 Діаграми стану систем Li–C (a), B–C (б), Li–B (в), Li–Al (з) [38]

Система Li–B

Діаграму стану подвійної системи Li–B [38] на даний час повністю не побудовано. В результаті прямої взаємодії компонентів утворюється суміш бору і бориду літію невизначеного складу. Тим самим методом отриманий борид $\text{LiB}_{10,85\pm 0,35}$ [44], однак його кристалічна структура повністю не визначена; параметри комірки цього бориду близькі до параметрів тетрагонального бору. При взаємодії Li з β -B утворюється три фази: $\text{LiB}_{7,5}$ та γ -, δ -фази невідомого складу і структури [45]. У праці [46, 47] повідомляється про метод отримання борида Li_5B_4 та визначено його кристалічну структуру. Згодом у працях [48, 49, 50] повідомлено про синтез сполук LiB , LiB_3 , Li_3B_{14} . Кристалографічні характеристики сполук системи Li–B подано у таблиці 1.4, а діаграма стану системи представлена на рисунку 1.1 (в).

Таблиця 1.4 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–B

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Li_5B_4	Li_5B_4	<i>hR27</i>	<i>R3m</i>	6,970	–	8,540	46
			<i>R3m</i>	6,9741 (4)		8,5413 (7)	47
$\text{LiB}_{10,50-11,20}$	<i>тетраг.</i>	10,16	–	14,28	44
LiB	LiB	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,022	–	2,796	48
LiB_3	LiB_3	<i>tP20</i>	<i>P4/mbm</i>	5,975	–	4,189	49
Li_3B_{14}	Li_3B_{14}	<i>tI160</i>	<i>I-42d</i>	10,765	–	8,947	50
$\text{Li}_{10}\text{B}_{103}$	$\text{Li}_{10}\text{B}_{103}$	<i>hR378</i>	<i>R-3m</i>	11,0155	–	24,1434	51

Система Li–Al

Діаграма стану двокомпонентної системи Li–Al [38] наведено на рисунку 1.1 (з). Компоненти Li і Al необмежено розчиняються один в одному в рідкому

стані. Li практично не розчиняє Al у твердому стані, Al розчиняє Li ~ 15 ат. % Li при 596 °С. Температура плавлення: Al – 660 °С, Li – 180,6 °С.

У системі існують три сполуки:

LiAl – сполука змінного складу, плавиться конгруентно і утворюється з розплаву за реакцією $L \leftrightarrow LiAl$ при 695 °С;

Li_3Al_2 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $L + LiAl \leftrightarrow Li_3Al_2$ при 520 °С;

Li_9Al_4 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $Li_3Al_2 + L \leftrightarrow (\beta-Li_9Al_4)$ при 330 °С. Сполука існує у двох поліморфних модифікаціях: $\alpha-Li_9Al_4$ та $\beta-Li_9Al_4$. Перехід $\alpha-Li_9Al_4 \leftrightarrow \beta-Li_9Al_4$ при 275 °С.

У системі відбуваються ектетичні нонваріантні перетворення:

$L \leftrightarrow (Al) + LiAl$ при 596 °С;

$L \leftrightarrow (Li) + \alpha-Li_9Al_4$ при 177 °С.

У таблиці 1.5 приведені кристалографічні характеристики бінарних фаз.

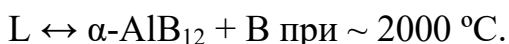
Таблиця 1.5 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Al

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiAl	NaTl	<i>cF16</i>	<i>Fd-3m</i>	6,3703	–	–	52
LiAl ₃	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	4,01	–	–	53
Li _{0,95} Al	Li _{0,95} Al	<i>tI40</i>	<i>I-4</i>	10,051	–	6,357	54
Li ₃ Al ₂	Li ₃ Al ₂	<i>hR15</i>	<i>R-3m</i>	4,508	–	14,259	55
Li ₉ Al ₄	Li ₉ Al ₄	<i>mS26</i>	<i>C2/m</i>	19,1551	5,4288	4,4988 $\gamma = 107,671^\circ$	56
Li ₂ Al	<i>Cmcm</i>	4,658	9,767	4,490	57

Система Al–B

Діаграма стану Al–B [38] належить до діаграм стану двокомпонентних систем з проміжними фазами (рисунок 1.2, а). Компоненти Al і B необмежено розчинні один в одному в рідкому стані і обмежено розчинні в твердому. Через суперечливі дані, відомості про систему Al–B досі є неповними.

У системі відбуваються ектетичні нонваріантні перетворення:



У системі Al–B утворюються три сполуки, які представлені на діаграмі стану:

AlB_2 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно утворюється за перитектичною реакцією $L + \alpha\text{-}AlB_{12} \leftrightarrow AlB_2$ при $980 \text{ } ^\circ\text{C}$.

AlB_{12} – ймовірно утворюється з розплаву при $2150 \text{ } ^\circ\text{C}$ за реакцією $L \leftrightarrow \alpha\text{-}AlB_{12}$. Існує у двох модифікаціях. Перехід $\alpha\text{-}AlB_{12} \leftrightarrow \beta\text{-}AlB_{12}$ відбувається при $1550 \text{ } ^\circ\text{C}$.

AlB_{10} – сполука постійного складу, утворюється за перитектичною реакцією $L + \beta\text{-}AlB_{12} \leftrightarrow AlB_{10}$ при $1850 \text{ } ^\circ\text{C}$, існує в обмеженому температурному інтервалі до $1660 \text{ } ^\circ\text{C}$ і розпадається за евтектикою $AlB_{10} \leftrightarrow L + \beta\text{-}AlB_{12,4}$

Кристалографічні характеристики відомих сполук системи представлені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6 Кристалографічні характеристики сполук системи Al–B

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
AlB_2	AlB_2	<i>hF16</i>	<i>P6/mmm</i>	3,005	–	3,257	58
$\alpha\text{-}AlB_{12}$	$Al_{1,67}B_{22}$	<i>tP216</i>	<i>P4_22_12</i>	10,158	–	14,270	59
$Al_{1,08}B_{34,36}$	$Al_{1,08}B_{34,36}$	<i>hR411</i>	<i>R-3m</i>	10,965	–	23,868	60

Система Li–Si

Діаграма стану системи показано на рисунку 1.2(б). Компонент Li практично не розчинний в Si, а Si практично не розчинний в Li. Температура плавлення Li – 180,6 °С, а Si – 1414 °С.

У системі на діаграмі стану існує чотири сполуки:

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Li}_{13}\text{Si}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{22}\text{Si}_5$ при 628 °С;

$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ – сполука постійного складу, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $\text{L} \leftrightarrow \text{Li}_{13}\text{Si}_4$ при 722 °С;

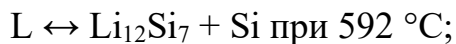
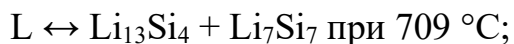
Li_7Si_7 – сполука постійного складу, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $\text{L} \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Si}_7$ при 752 °С;

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Li}_7\text{Si}_7 \leftrightarrow \text{Li}_{12}\text{Si}_7$ при 648 °С.

Таблиця 1.7 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiSi	LiGe	<i>tI</i> 32	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	9,354	–	5,746	61
Li ₁₂ Si ₇	Li ₁₂ Si ₇	<i>oP</i> 152	<i>Pnma</i>	8,62	1,977	14,50	62
Li ₂ Si	Li ₂ Si	<i>hR</i> 21	<i>C</i> 12/ <i>m</i>	7,70	4,41	6,56	63
Li ₁₃ Si ₄	Li ₁₃ Si ₄	<i>oP</i> 38	<i>Pbam</i>	7,9488	15,1248	4,4661	64
Li ₇ Si ₃	<i>C</i> 2	7,53	13,04	17,84	65
Li ₁₅ Si ₄	Cu ₁₅ Si ₄	<i>cI</i> 176	<i>I</i> -43 <i>d</i>	10,6322	–	–	66
Li _{4,13} Si	...	<i>mP</i> 82	<i>I</i> -43 <i>d</i>	67
Li ₁₇ Si ₄	Li ₁₇ Pb ₄	<i>cF</i> 420	<i>F</i> -43 <i>m</i>	18,7353	–	–	68
Li ₂₂ Si ₅	Li ₂₂ Pb ₅	<i>cF</i> 432	<i>F</i> 23	18,66	–	–	69

У системі відбуваються евтектичні нонваріантні перетворення:



У літературі є відомості про існування бінарних сполук Li_2Si , Li_7Si_3 , $Li_{15}Si_4$, $Li_{17}Si_4$ та $Li_{4,13}Si$. Дані про усі відомі кристалографічні характеристики бінарних фаз подано у таблиці 1.7.

Система Li–Sn

Діаграма стану системи Li–Sn [38] зображена на рисунку 1.2 (є). Компоненти розчинні один в одному у рідкому стані і практично нерозчинні у твердому стані. Температура плавлення Li – $180,6 \text{ } ^\circ\text{C}$, а Sn – $231,9681 \text{ } ^\circ\text{C}$.

У системі наявні сім сполук, які представлені на діаграмі стану:

$Li_{22}Sn_5$ – сполука постійного складу, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $L \leftrightarrow Li_{22}Sn_5$ при $765 \text{ } ^\circ\text{C}$;

Li_7Sn_2 – сполука змінного складу, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $L \leftrightarrow Li_7Sn_2$ при $783 \text{ } ^\circ\text{C}$;

$Li_{13}Sn_5$ – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $L + Li_7Sn_2 \leftrightarrow Li_{13}Sn_5$ при $716 \text{ } ^\circ\text{C}$;

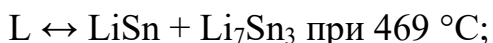
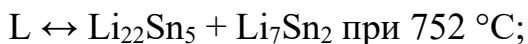
Li_5Sn_2 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $L + Li_{13}Sn_5 \leftrightarrow Li_5Sn_2$ при $696 \text{ } ^\circ\text{C}$;

Li_7Sn_3 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $L + Li_5Sn_2 \leftrightarrow Li_7Sn_3$ при $508 \text{ } ^\circ\text{C}$;

$LiSn$ – сполука змінного складу з областю гомогенності 1 ат.%, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $L \leftrightarrow LiSn$ при $486 \text{ } ^\circ\text{C}$;

Li_2Sn_5 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $L + LiSn \leftrightarrow Li_2Sn_5$ при $326 \text{ } ^\circ\text{C}$.

У системі відбуваються чотири евтектичні нонваріантні перетворення:



$L \leftrightarrow Li_2Sn_5 + Sn$ при 222 °С;

$L \leftrightarrow (Li) + Li_{22}Sn_5$ при 179 °С.

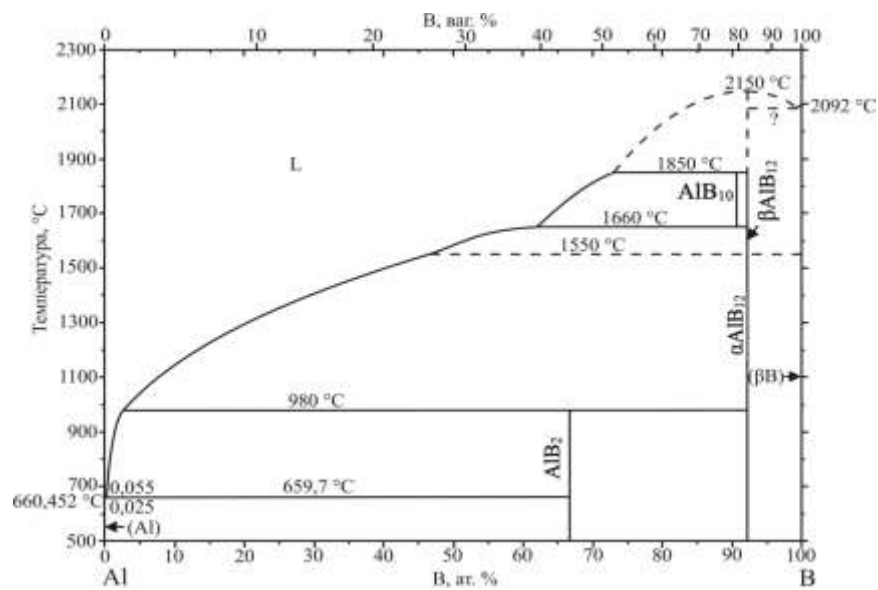
Дані про усі відомі кристалографічні характеристики бінарних фаз подано у таблиці 1.8.

Таблиця 1.8 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Sn

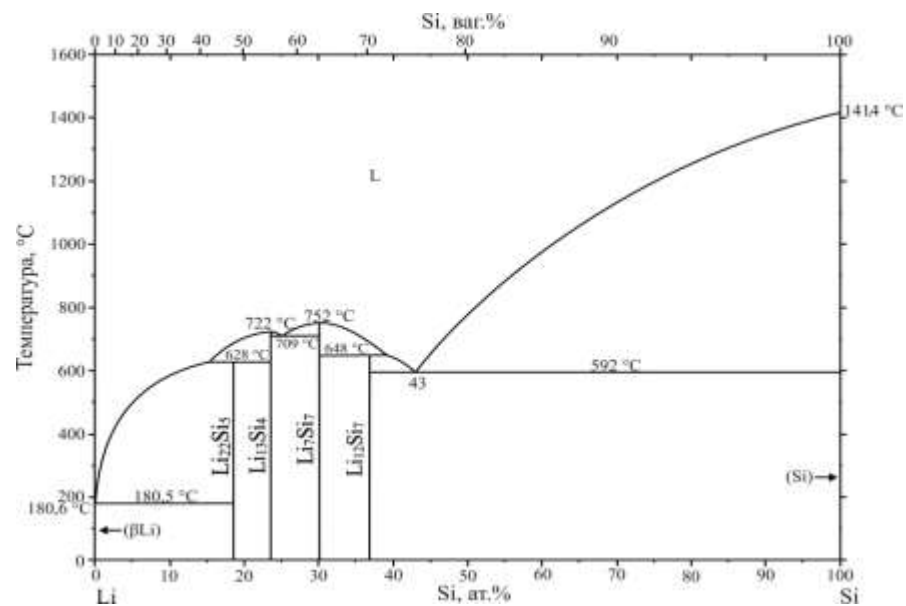
Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Li_2Sn_5	Hg_5Mn_2	<i>tP14</i>	<i>P4/mbm</i>	10,2470	–	3,0884	70
$LiSn$	$LiSn$	<i>mP6</i>	<i>P12/m</i>	5,1814	3,1793	7,7626	71
$\beta-LiSn$	$LiGe$	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,387		25,511	72
Li_7Sn_3	Li_7Sn_3	<i>mP20</i>	<i>P12₁/m</i>	8,5444	4,7364	9,4493	70
Li_5Sn_2	Li_5Sn_2	<i>hR21</i>	<i>R-3m</i>	4,73256	–	19,7392	70
$Li_{13}Sn_5$	$Li_{13}Sn_5$	<i>hP18</i>	<i>P-3m</i>	4,6482	–	16,913	73
Li_7Sn_2	Li_7Ge_2	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	9,777	13,93	4,668	74
$Li_{17}Sn_4$	$Li_{17}Pb_4$	<i>cF420</i>	<i>F-43m</i>	19,714	–	–	71
$Li_{22}Sn_5$	$Li_{22}Pb_5$	<i>cF432</i>	<i>F23</i>	19,800	–	–	74
$Li_{22}Sn_5$	$Li_{22}Pb_5$	<i>cF432</i>	<i>F-43m</i>	19,692	–	–	75

Система Li–Ge

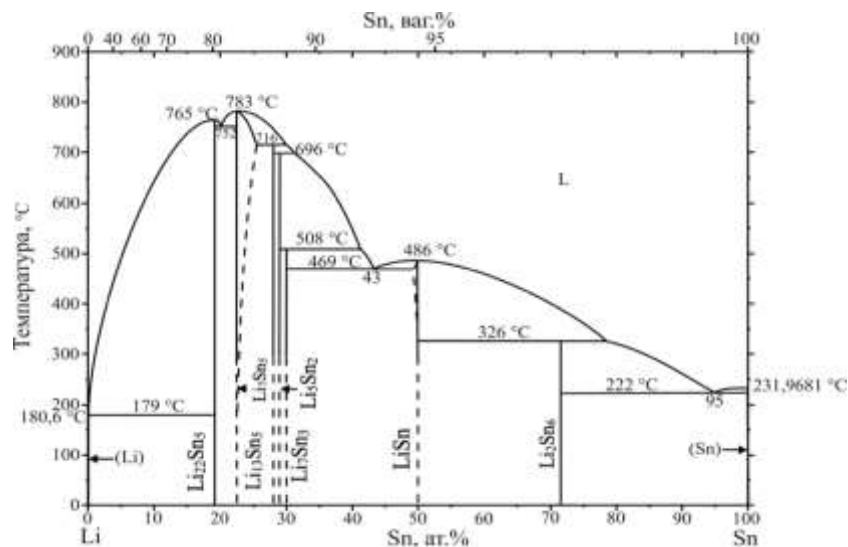
Діаграма стану системи Li–Ge [78] зображена на рисунку 1.2 (з). Компонент Li практично не розчинний в Ge, а Ge практично не розчинний в Li. Температура плавлення Li – 180,6 °С, а Ge – 938,3 °С.



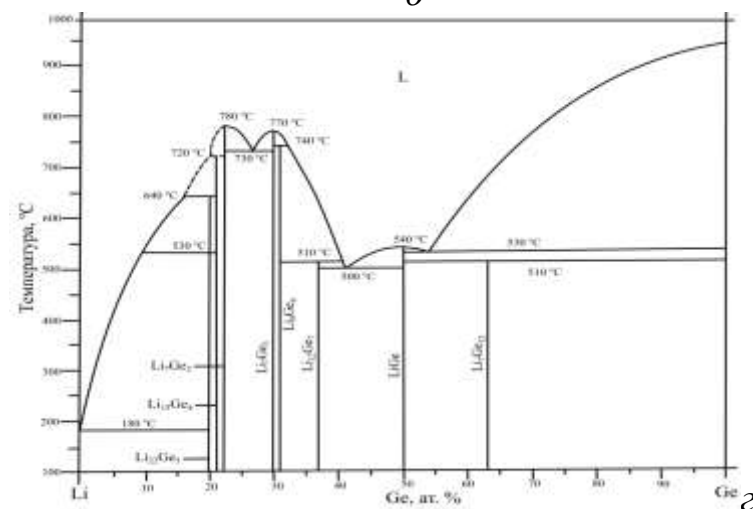
a



б



в



г

Рис. 1.2 Діаграми стану систем Al–B (*a*), Li–Si (*б*), Li–Sn (*в*), Li–Ge (*г*)

У системі утворюється вісім сполук:

$\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Li}_{15}\text{Ge}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ при $640\text{ }^\circ\text{C}$. Існує у двох модифікаціях. Перехід відбувається при $530\text{ }^\circ\text{C}$;

$\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Li}_7\text{Ge}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ ймовірно при $720\text{ }^\circ\text{C}$;

Li_7Ge_2 – сполука постійного складу, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $\text{L} \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ge}_2$ ймовірно при $780\text{ }^\circ\text{C}$;

Li_7Ge_3 – сполука постійного складу, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $\text{L} \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ge}_3$ при $770\text{ }^\circ\text{C}$;

Li_9Ge_4 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Li}_7\text{Ge}_3 \leftrightarrow \text{Li}_9\text{Ge}_4$ при $740\text{ }^\circ\text{C}$;

$\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Li}_9\text{Ge}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ при $510\text{ }^\circ\text{C}$;

LiGe – сполука постійного складу, плавиться конгруентно, утворюється з розплаву за реакцією $\text{L} \leftrightarrow \text{LiGe}$ при $540\text{ }^\circ\text{C}$;

$\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{LiGe} \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ при $510\text{ }^\circ\text{C}$.

Сполуки $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Ge}_5$, Li_5Ge_2 на діаграмі стану не відображені, проте відомо про їх існування. Кристалографічні характеристики усіх сполук подані в таблиці 1.9.

У системі наявні три евтектичні нонваріантні перетворення:

$\text{L} \leftrightarrow \text{Li}_{22}\text{Ge}_5 + (\text{Li})$ при $180\text{ }^\circ\text{C}$;

$\text{L} \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ge}_2 + \text{Li}_7\text{Ge}_3$ при $730\text{ }^\circ\text{C}$;

$\text{L} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Ge}_7 + \text{LiGe}$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$;

$\text{L} \leftrightarrow \text{LiGe} + (\text{Ge})$ при $530\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 1.9 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Li ₂₂ Ge ₅	Li ₂₂ Pb ₅	<i>cF432</i>	<i>F-43m</i>	18,86	–	–	75
Li ₁₇ Ge ₄	Li ₁₇ Pb ₄	<i>cF420</i>	<i>F-43m</i>	18,8521	–	–	76
Li ₁₅ Ge ₄	Cu ₁₅ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	10,7763	–	–	77
Li ₇ Ge ₂	Li ₇ Ge ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	9,106	13,233	4,532	77
Li ₇ Ge ₃	Mo ₂ B ₅	...	<i>R3m</i>	4,494	–	18,439	78
Li ₁₃ Ge ₅	Li ₁₃ Sn ₅	<i>hP18</i>	<i>P-3m1</i>	4,452	–	16,122	77
Li ₅ Ge ₂	Li ₅ Sn ₂	<i>hR21</i>	<i>R-3m</i>	4,46774	–	18,3973	77
Li ₉ Ge ₄	Li ₉ Ge ₄	<i>oS52</i>	<i>Cmcm</i>	4,494	7,869	24,439	78
Li ₁₂ Ge ₇	Li ₁₂ Ge ₇	<i>oP152</i>	<i>Pnma</i>	8,6667	19,9310	14,6161	79
LiGe	LiGe	<i>tI32</i>	<i>I4₁/a</i>	9,763	–	5,7842	78
Li ₇ Ge ₁₂	Na ₇ Sn ₁₂	<i>mP78</i>	<i>P2/c</i>	11,527	8,031	15,354	80

Система В–Sn

Діаграма стану В–Sn побудована на основі роботи [81]. Компоненти не змішуються у рідкому стані (рисунок 1.3, *a*). Бінарні сполуки не утворюються. Sn існує у двох алотропних модифікаціях. Перехід (α Sn) \leftrightarrow (β Sn) відбувається при температурі 13 °С.

Система В–Ge

Діаграм стану В–G [82] характеризується ймовірним розшаруванням бору в рідкому стані (рисунок 1.3, *б*). При температурі 938,3 °С відбувається вирождена перетектична реакція: L + (В) \leftrightarrow (Ge). У системі присутнє монотектичне нонваріантне перетворення при температурі 2000 °С L \leftrightarrow L₁ + В.

Система В–Si

Діаграма стану системи В–Si (рисунок 1.3, в) з утворенням проміжних фаз [87]. Компонент В і Si розчинні одне в одному в рідкому стані та практично нерозчинні у твердому стані. В системі існує три сполуки, а в таблиці 1.10 подані кристалографічні характеристики усіх відомих сполук:

SiB_3 – сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектоїдною реакцією $\text{Si} + \text{SiB}_6 \leftrightarrow \text{SiB}_3$ при ~ 1280 °С;

SiB_6 – сполука змінного складу (область гомогенності 2 ат. %, що збільшується з пониженням температури), плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{SiB}_n \leftrightarrow \text{SiB}_6$ при ~ 1860 °С;

SiB_n – сполука змінного складу (область гомогенності до 10 ат. %), плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + (\beta\text{B}) \leftrightarrow \text{SiB}_n$ при ~ 1860 °С.

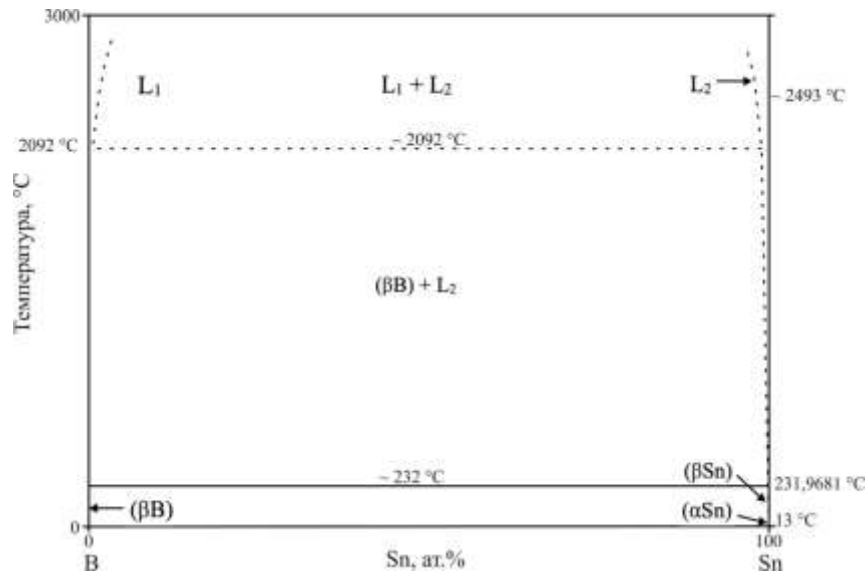
У системі відбувається два евтектичні нонваріантні перетворення:

$\text{L} \leftrightarrow (\text{Si}) + \text{SiB}_6$ при ~ 1385 °С;

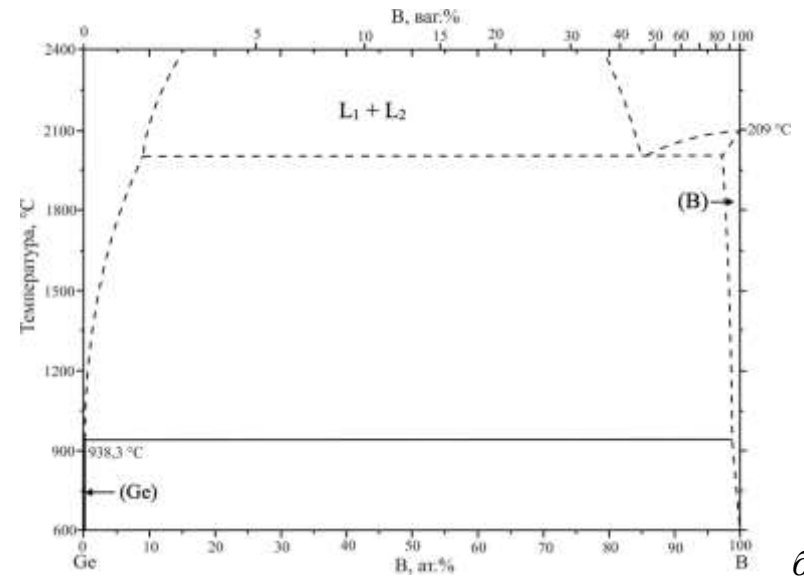
$\text{L} \leftrightarrow (\text{B}) + \text{SiB}_n$ при ~ 1040 °С.

Таблиця 1.10 Кристалографічні характеристики сполук системи В–Si

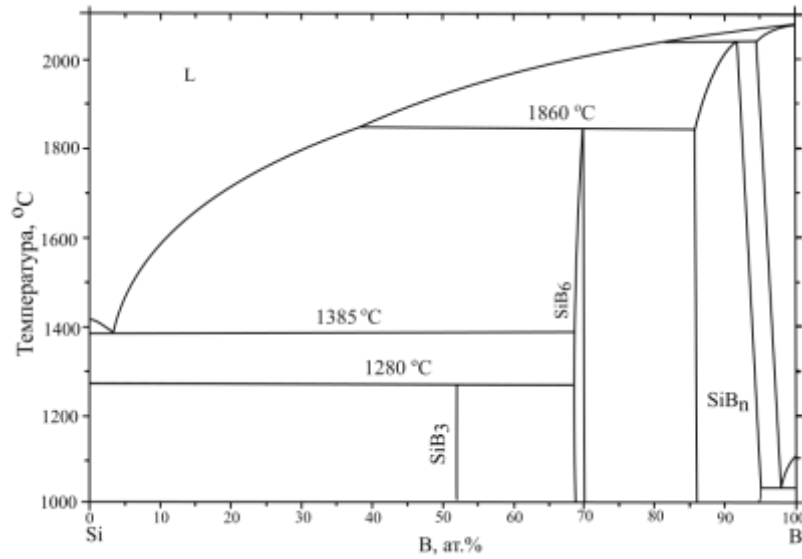
Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
B_6Si	CaB_6	<i>cP7</i>	<i>Pm-3m</i>	4,150	–	–	83
$\text{B}_{0,009}\text{Si}_{0,991}$	$\text{B}_{0,01}\text{Si}_{0,99}$	<i>cF8</i>	<i>Fd-3m</i>	5,4166	–	–	84
$\text{B}_{5,2}\text{Si}_{1,8}$	$\text{Si}(\text{Si}_{0,28}\text{B}_{0,72})_3\text{B}_3$	<i>hR42</i>	<i>R-3m</i>	6,319	–	12,713	85
B_3Si	B_3Si	<i>oI64</i>	<i>Imma</i>	8,3915	12,5680	6,2134	86



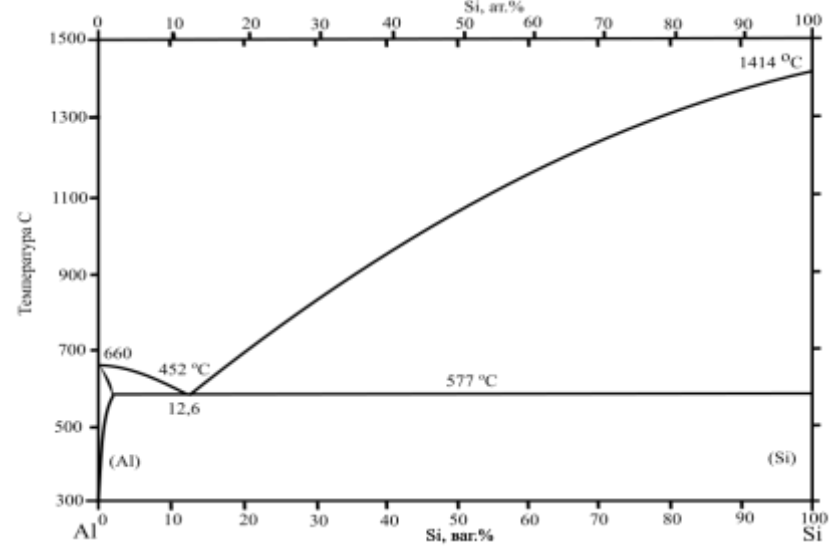
a



б



в



г

Рис 1.3 Діаграми стану систем B–Sn (*a*), Ge–B (*б*), Si–B (*в*), Al–Si (*г*)

Система Al–Si

Діаграма стану системи Al–Si [88] показана на рисунку 1.3 (з). Належить до діаграм стану евтектичного типу. Компоненти необмежено розчинні одне в одному в рідкому стані та практично нерозчинні у твердому.

У системі відбувається евтектичне нонваріантне перетворення: $L \leftrightarrow (Al) + (Si)$.

Система Al–Ge

Діаграма стану системи Al–Ge [38] належить до діаграм стану евтектичного типу (рисунок 1.4, а) і є системою з трьома фазами: рідна, твердий розчин Al та твердий розчин Ge. Кристалографічні характеристики сполук, що утворюються в системі представлені в таблиці 1.11.

Сполуки AlGe, Al₆Ge₅ на діаграмі стану не відображаються.

Таблиця 1.11 Кристалографічні характеристики сполук системи Al–Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
AlGe	AlGe	<i>mP8</i>	<i>P2₁/c</i>	6,7305	5,8173	8,0427	89
Al ₆ Ge ₅	Zn _{5,38} Sb ₅	<i>hR66</i>	<i>R-3c</i>	11,45	–	11,67	90

Система Al–Sn

Діаграма стану системи Al–Sn [91] показана на рисунку 1.4(б). Система характеризується відсутністю утворення проміжних фаз. Температура плавлення Al – 660,452 °С, а Sn – 231,9681 °С. Максимальна розчинність олова в алюмінії становить 0,026 ат. % при температурі 625±20 °С. Зі зниженням температури розчинність різко зменшується. Компонент β-Sn розчиняє 0,3 ат. % алюмінію при 97,6 °С. У системі відбувається евтектичне нонваріантне перетворення $L \leftrightarrow (\beta\text{-Sn}) + (Al)$ при 97,6 °С.

Система Al–C

Діаграма стану системи Al–C [38] представлена на рисунку 1.4 (б) і побудована рівноважним методом обробки. Вуглець не розчиняється в алюмінії, а алюміній у вуглеці (рис. 1.15).

У системі існує одна сполука Al_4C_3 (СТ власний, ПГ $R-3m$ h, СП $hR21$, $a = 3,3366 \text{ \AA}$, $c = 25,0 \text{ \AA}$) [92], яка є сполукою постійного складу та утворюється за перитектичною реакцією: $L + (C) \leftrightarrow Al_4C_3$ при $\sim 2500 \text{ }^\circ\text{C}$.

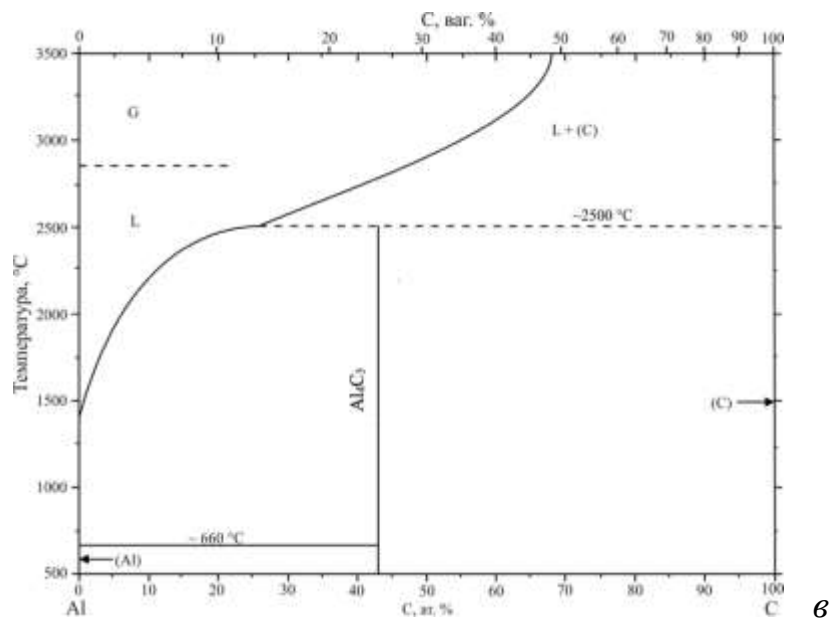
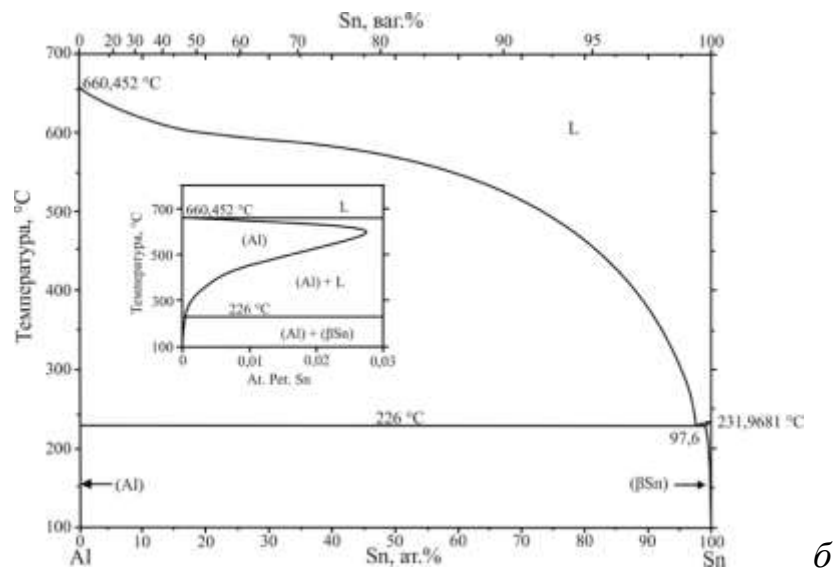
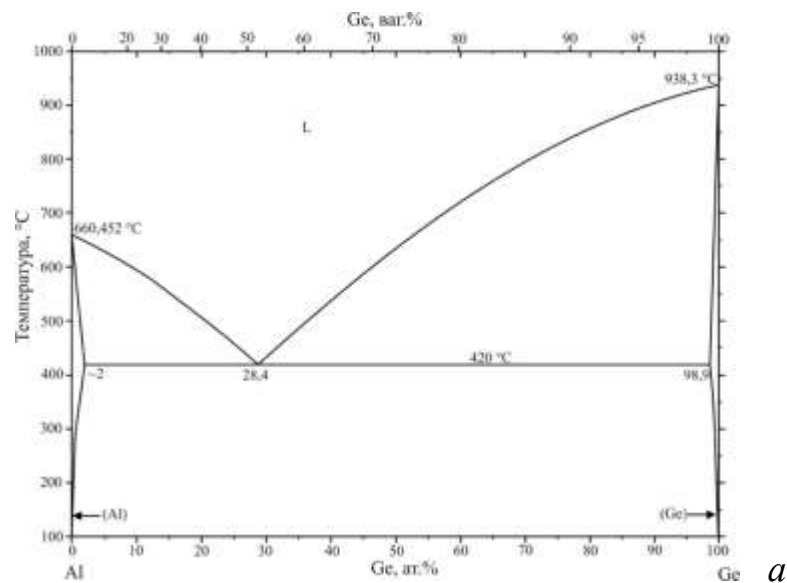


Рис. 1.4 Діаграми стану систем Al-Ge (а), Al-Sn (б), Al-C (в)

1.3 Характеристика споріднених потрійних системи Li–X(III)–Y(IV)

Система Li–B–C

До початку наукового пошуку в системі Li–B–C було відомо про наявність трьох тернарних сполук LiBC, LiB₁₃C₂, LiB₆C кристалографічні характеристики котрих приведені в таблиці 1.12.

Таблиця 1.12 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–B–C

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiBC	BeZrSi	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	2,7523	–	7,058	93
LiB ₁₃ C ₂	LiB ₁₃ C ₂	<i>oI64</i>	<i>Imma</i>	5,668	10,820	8,040	94
LiB ₆ C	LiB ₆ C	<i>oS32</i>	<i>Amm2</i>	4,706	9,010	5,652	94

Система Li–Al–B

У системі Li–Al–B, на початку дослідження, було відомо про наявність однієї тернарної сполуки LiAlB₁₄ (СТ власний, ПГ *Imma*, СП *oI64*, *a* = 5,8469 Å, *b* = 8,1429 Å, *c* = 10,3542 Å) [95].

Система Li–Al–Si

Методом рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз (рисунок 1.5, *a*) потрійної системи Li–Al–Si при температурі 200 °C. Існують чотири практично стехіометричні потрійні фази: LiAlSi, Li_{5,3}Al_{0,7}Si₂, Li₁₂Al₃Si₄, Li₃AlSi [96]. Кристалографічні характеристики усіх відомих тернарних сполук системи представлені в таблиці 1.13. Структура сполуки Li₃AlSi не визначена, однак її дебаєграма подібна до дебаєграми Li_{5,3}Al_{0,7}Si₂, що вказує на близьку споріднену кристалічну структуру цих сполук.

Таблиця 1.13 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Al–Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiAlSi	LiAlSi	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	5,93	–	–	97
Li _{5,3} Al _{0,7} Si ₂	Na ₃ As	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,359	–	8,136	98
Li ₃ AlSi	96
Li ₁₂ Al ₃ Si ₄	Li ₁₂ Mg ₃ Si ₄	<i>cI76</i>	<i>I-43d</i>	1,0620	–	–	97
Li _{1,75} Al _{0,75} Si	Li ₂ AgSb	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	6,115	–	–	99
Li ₈ Al ₃ Si ₅	Li ₈ Al ₃ Si ₅	<i>cP16</i>	<i>P-43m</i>	6,1147	–	–	100

Система Li–Al–Ge

Дослідження потрійної системи Li–Al–Ge проводились з метою ідентифікації та характеристики тернарних сполук. Фазові рівноваги в системі Li–Al–Ge при 200 °C досліджено на 62 сплавах, одержаних в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Al–Ge показано на рисунку 1.5 (б).

У цій системі утворюються шість тернарних сполук: Li_{5,3}Al_{0,7}Ge₂, LiAlGe [97, 98], Li₂AlGe, Li₉Al₂Ge₃, Li₆Al₃Ge, LiAl₂Ge [101]. Кристалографічні характеристики сполук наведені в таблиці 1.14. Усі сполуки мають вузьку область гомогенності.

Таблиця 1.14 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Al–Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiAlGe	MgAgAs	<i>cF12</i>	<i>F-43m</i>	5,989	–	–	96
Li ₂ AlGe	CuHg ₂ Ti	<i>cF16</i>	<i>F-43m</i>	5,975	–	–	101

LiAl_2Ge	MnCu_2Al	$cF16$	$Fm-3m$	5,998	–	–	101
$\text{Li}_{5,3}\text{Al}_{0,7}\text{Ge}_2$	Na_3As	$hP8$	$P6_3/mmc$	4,380	–	8,162	96, 97
$\text{Li}_9\text{Al}_2\text{Ge}_3$	101
$\text{Li}_6\text{Al}_3\text{Ge}$	101

Система Li–Al–Sn

Фазові рівноваги в системі Li–Al–Sn [101] при 200 °C досліджено на 45 сплавах, одержаних в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Al–Sn при 200 °C показано на рисунку 1.5 (в). Область гомогенності бінарного алюмініду літію включає такі склади: $\text{Li}_{0,46}\text{Al}_{0,54}$ та $\text{Li}_{0,52}\text{Al}_{0,48}$. Виявлено незначну розчинність олова (менше 5 %) у цьому бінарному алюмініді. У цій системі утворюються три тернарних сполуки: $\text{Li}_3\text{Al}_2\text{Sn}$, Li_5AlSn_2 , Li_3AlSn_5 , кристалічна структура котрих представлена в таблиці 1.15.

Таблиця 1.15 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Al–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Li}_3\text{Al}_2\text{Sn}$	CaF_2	$cF12$	$F-43m$	6,576	–	–	101
Li_5AlSn_2	Li_5AlSn_2	$tP16$	$P4_2/nnm$	6,525	–	6,499	101
Li_3AlSn_5	94
$\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$	$\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$	$hP18$	$P-3m1$	4,717	–	17,077	102, 103
$\text{LiAl}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$	NaTl	$cF16$	$Fd-3m$	6,3591	–	–	104

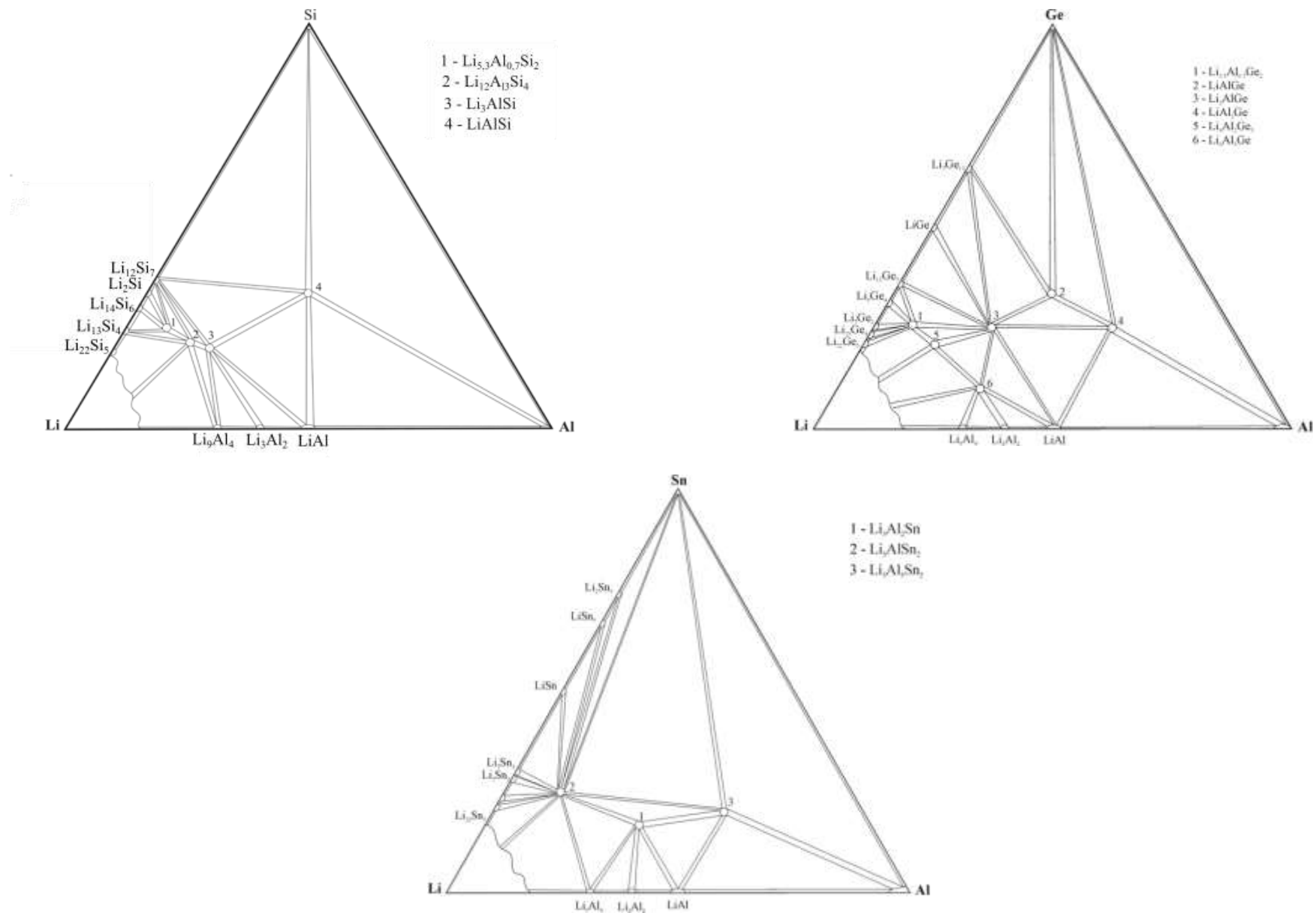


Рис. 1.5 Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Li–Al–Si, Li–Al–Ge, Li–Al–Sn при 200 °C

1.4 Літієві сплави як електродні матеріали для хімічних джерел струму

Зацікавлення в отриманні високоенергетичних джерел струму призвело до того, що науковці в останні роки приділяють значну увагу літієвим батареям, позитивним електродним матеріалам, які мають потенціал близький до 4 В, котрий більший, ніж потенціал літію.

Сплави літію є перспективними матеріалами для створення енергоємних первинних (ПХДЄЄ) і вторинних (ВХДЄЄ) хімічних джерел електричної енергії (ХДЄЄ), які можуть мати широке використання і значно потіснити існуючі кислотні, лужні акумулятори та гальванічні елементи.

За багатьма параметрами аноди сплавів літію мають переваги над анодами чистого літію, які використовуються в системах Li-I_2 , Li-SOCl_2 , Li-MnO_2 , Li-TiS_2 [105]. Залежно від кількісного та якісного складу сплавів можна створити два типи ХДЄЄ: I – з електролітом на основі органічних апротонних розчинників, II – на основі водних електролітів. У ХДЄЄ I-типу використовуються сплави з вмістом літію більше 50 ат. %, у II-типі його вміст знаходиться в межах 3÷10 ат. %.

Використання сплавів літію для анодів первинних і вторинних ХДЄЄ є можливим внаслідок мінімальних величин їх стандартних потенціалів по відношенню до інших сплавів та чистих елементів. При вірному виборі катодного матеріалу можна одержати ХДЄЄ із високим значенням електрорушійної сили та питомої енергії. Теоретична питома ємність анодів зі сплавів літію складає 1500 – 2500 Вт·г/кг.

Слід зауважити, що в усіх відомих роботах в якості аноду використовували чистий літій або сплави Li-Al , Li-B , Li-Si . Можливість використання інших двокомпонентних сплавів, а також потрійних та багатокомпонентних перше встановлено у праці [106].

Використання чистого літію як анодного матеріалу в хімічних джерелах струму має певні недоліки.

Один з них є явище “об’ємних змін”, внаслідок чого форма аноду змінюється в процесі циклювання, що призводить до проблем із струмовідведенням.

Друга проблема пов'язана з утворенням непровідного шару, який утворюється при контакті електроду з компонентами електроліту, що впливає на кінетику електрохімічних процесів.

Третя проблема зумовлена дендритоутворенням та процесами, які часто помилково плутають з дендритоутворенням, це внутрішнє наростання дендритів у глибині матеріалу аноду, що призводить до зниження заряду. Під час подальшого кроку розряду дендрити часто стають відключеними від основного металу, так що метал не може брати участь в електрохімічній реакції.

Для уникнення цих недоліків запропонували використання літієвих сплавів в якості альтернативних анодів. Одними з перших таких сплавів були літій-алюмінієві та літій-кремнієві [107].

Однак завжди є недоліки, котрі пов'язані з використанням сплавів, тому що зниження активності літію, обов'язково призведе до зниження напруги в комірці. Таким чином, максимальне теоретичне значення питомої енергії та густина енергії завжди скоротиться порівняно з тим, що може бути досягнуто з чистого літію.

Літієві сплави використовуються упродовж багатьох років в області високих температур, які виробляються на комерційній основі для військових цілей. Ці пристрої можуть зберігатися тривалий часу перед використанням при температурі навколишнього середовища, де їх саморозрядна кінетична поведінка дуже повільна. Вони повинні бути нагріті до високих температур, коли потрібен їх вихід енергії.

Літій-вуглецеві матеріали, в принципі, не відрізняються від інших літієвих сплавів.

По-перше, поведінка цих матеріалів дуже залежить від обсягу інформації як про наноструктуру так і про мікроструктуру. Таким чином, склад, а також теплові і механічні властивості відграють особливо важливу роль у визначенні результатів термодинамічних та кінетичних властивостей.

Ще одним важливим чинником у використанні вуглецевих матеріалів, як негативних електродів в літієвих елементах, є значна втрата ємності впродовж

першого циклу розряду за рахунок незворотного поглинання літію в структуру. Це не вигідно, оскільки воно вимагає додаткової кількості літію в ґратці.

З огляду на механічні і кристалографічні аспекти роботи полікомпонентних електродів, прослідковуємо, що включення електроактивних видів, таких як літій, у кристалічному електроді може відбуватися у двох основних формах.

У простому випадку – відновні реакції, в яких включення додаткових електроактивних частинок відбувається шляхом зародження і зростання нової фази, відносна кількість якої з більш високим вмістом розчиненої речовини збільшується.

Другий спосіб, в якому електроактивні види, такі як літій, можуть бути включені в структуру електрода є реакція включення. У випадку включення літію при вході в кристалічну структуру матричної фази ніяких істотних змін у структурній конфігурації основної ґратки не відбувається.

Таким результатом є утворення однофазних твердих розчинів, введення до складу котрих додаткових включень призведе тільки до зміни в цілому складу твердого розчину, але не утворення додаткових фаз [105].

1.5 Воденьсорбційні матеріали на основі літію

Зростаючий попит на енергію в поєднанні з екологічними проблемами, які є результатом використання викопного палива, спонукає все суспільство до використання відновлюваної енергії. Водень широко вважається екологічно чистим і альтернативним енергоносієм. Розробка матеріалів з високим вмістом водню для зберігання водню має важливе значення для впровадження технології водневих паливних елементів. LiBH_4 з вмістом водню 18,5 ваг. % розглядається як один із перспективних матеріалів для зберігання водню. В останні роки були проведені численні дослідження цього складного гідриду. Однак LiBH_4 потрібно нагріти до температури вище $380\text{ }^\circ\text{C}$, щоб досягти тиску водню 0,1 МПа, який занадто високий для використання в паливних елементах з протонною обмінною мембраною (PEMFC) [108].

LiAlH_4 є одним із найбільш перспективних і цікавих кандидатів для цілей зберігання водню завдяки його конкурентоспроможній ємності за воднем 96,7 г/л та 10,6 ваг. %. LiAlH_4 може виділяти водень при температурі нижче 100 °С, якщо додавати каталізатори, такі як хлорид титану [109].

1.6 Висновки з літературного огляду

Аналіз подвійних систем не дає можливості спрогнозувати поведінку компонентів у потрійній системах на основі Li з *p*-елементами III та IV групи, оскільки діаграми стану деяких систем, до прикладу Li–C та B–C остаточно не побудовані в повному концентраційному інтервалі, а інформація про сполуки з B є мало вивчена. Навіть з тих невеликих даних важко зробити прогнози про характер утворених тернарних сполук, оскільки деякі бінарні сполуки характеризуються широкою областю гомогенності на основі бору. Системи літію з *p*-елементами мало вивчені, ймовірно через проблеми, що виникають під час синтезу.

Кристалохімічний аналіз сполук можна проводити у системах на основі Al, для яких побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану. Потрійні системи на основі B та Ge є мало досліджені, відомо про існування кількох фаз. Деякі з яких мають області гомогенності різної протяжності.

З літератури відомо, що в потрійних системах Li з *p*-елементами III та IV групи кристалізуються інтерметаліди з високою симетрією: кубічні зі структурою типу CaF_2 , NaTl, MgAgAs, MnCu₂Al; гексагональні зі структурою типу Na₃As та BeZrSi. Тому в наших досліджуваних системах ми очікуємо утворення сполук з переважно високою симетрією. Для інтерметалідів з високим вмістом B ми очікуємо складних кристалічних структур кластерного типу, що будуть похідними від ромбодричної та тетрагональної модифікації бору.

Сполуки із шаруватою або порожнистою кристалічною структурою будуть цікавими для інтеркаляції/деінтеркаляції літію, для розробки нових електродних матеріалів. Особливо цікавими є сполуки з ікосаедричною або октаедричною координацією атомів, що створюють об'ємні канали для дифузії літію в структурі.

У процесі дослідження електрохімічних властивостей ми плануємо легувати окремі бінарні інтерметаліди різними компонентами для покращення характеристик. Найбільший ефект легування очікуємо для легуючих компонентів, що мають хімічну спорідненість до літію, та утворюють об'ємні каркаси в кристалічній структурі.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Для отримання сплавів використовувалися наступні прості речовини: літій (99 ваг. %), бор (аморфний, 98 ваг. %), вуглець (аморфний, 99,99 ваг. %), алюміній (99,99 ваг. %), олово (99,99 ваг. %), силіцій (99,99 ваг. %), германій (99,99 ваг. %), LiPF_6 (1М розчин у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату 1:1 об. %), LiCoO_2 (ромбоедричний, 99 ваг. %).

Усі матеріали були придбані в компанії Sigma-Aldrich.

2.2 Твердофазний синтез

Суміш попередньо зважених порошків бору та вуглецю перемішували, а потім піддавали пресуванню при тиску 5 бар (1 бар = 100 000 Па). Спресовані таблетки поміщали в евакуйовані кварцові ампули, після чого проводили спікання порошків при температурі 400 °С упродовж одного місяця та при температурі 1000 °С протягом одного дня. Спікання проводили у муфельній електропечі МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ± 1 °С.

2.3 Електродугове сплавлення

Сплави в області високого вмісту алюмінію (65-80 ат. %), літію (15-30 ат. %) та бору (5-10 ат. %) системи Li-Al-B синтезували в електродуговій печі в атмосфері чистого аргону. Сплавляли пресовані таблетки з чистих компонентів. Для гомогенізації зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах без гартування впродовж місяця при 400 °С.

2.4 Індукційне сплавлення

Таблетки для сплавлення, кожна із загальною масою приблизно 0,5 г, були виготовлені з компонентів: літію (стрижень, нарізаний на дрібні шматочки $\sim 1 \text{ мм}^3$, 99,9 ат. %), бору (порошок, 99,99 ат. %) і вуглецю (графіт порошку, 99,99 ат. %) в атмосфері очищеного аргону при тиску 7 бар (1 бар = 100 000 Па). Таблетку

помістили всередину танталового тигля в гловбоксі. Реакцію між компонентами проводили в індукційній печі при 1200 °С. Через 15 хв зразок швидко охолоджували до кімнатної температури, видаленням тигля з печі в умовах навколишнього середовища. На наступному етапі тиглі зі сплавами поміщали в кварцові ампули з подальшим видаленням повітря, а потім відпалювали впродовж 4 тижнів при 400 °С в печі опору з подальшим гартуванням у холодній воді. Для досягнення максимальної однорідності та рівноваги сплавів вибирали температуру відпалювання 400 °С та 500 °С. При більш високих температурах спостерігаються більші втрати літію в сплавах.

2.5 Рентгенівський фазовий аналіз

Основним методом дослідження був рентгенівський фазовий аналіз – метод ідентифікації твердих фаз у зразках за допомогою рентгенівського випромінювання.

Рентгенівські методи аналізу ґрунтуються на здатності рентгенівських променів проникати в речовину і дифрагувати від електронних оболонок атомів. Дифракцію рентгенівських променів можна розглядати як відбиття їх від атомних площин кристалу і описати рівнянням Вульфа-Брегга [110]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

де n – порядок відбиття ($= 0, 1, 2, \dots$);

λ – довжина хвилі рентгенівського проміння;

d – міжплощинна віддаль;

θ – кут відбиття.

Для визначення і уточнення параметрів елементарних комірок використовували дані, отримані на дифрактометрах STOE STADI P (Mo K_α та Cu K_α – випромінювання, $8^\circ < 2\theta < 115^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в одній точці 10 с) та ДРОН-2,0М (Fe K_α – випромінювання, марганцевий β -фільтр).

Робочий режим апарату ДРОН-2,0М: $U = 30$ кВ, $I = 20$ мА. Кути 2θ вимірювалися по півширині піку на висоті 0,5 його максимуму з точністю 0,05

градуса 2θ з врахуванням поправок по внутрішньому еталону (Si), інтенсивність відбивання оцінювали по площі піків.

Розтертий порошок сплаву поміщали на плоску кварцову кювету і встановлювали на приставці, підбирався потрібний режим роботи приладу для отримання співвідношення “інтенсивність-фон”, щоб воно було найбільш оптимальним. За допомогою програми POWDER CELL [111] отримували теоретичні дифрактограми.

2.6 Уточнення кристалічної структури методом порошку

Уточнення кристалічної структури проводили методом порошку за дифрактограмами, одержаними у покроковому режимі зйомки. Експериментальні дані отримувалися на автоматичних дифрактометрах STOE STADI P та ДРОН-2,0М (Mo K_α , Cu K_α та Fe K_α – випромінювання, відповідно). Уточнення координат атомів, коефіцієнтів заповнення правильних систем точок, ізотропних температурних поправок проводили з використанням програми FULLPROF [112], використовуючи метод розрахунку Рітвельда [113]. Асиметрію рефлексів, для дифрактограм отриманих з використанням випромінювання Mo K_α , враховували під час уточнення отриманих дифрактограм в програмі FULLPROF.

Оцінка достовірності вибраної моделі проводили за значеннями факторів достовірності R :

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}} \times 100, \% \text{ – профільний фактор;} \quad (2.2)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \times 100, \% \text{ – профільний фактор з} \quad (2.3)$$

врахуванням вагової схеми;

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \times 100, \% \text{ – Бреггівський фактор;} \quad (2.4)$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{N - P + C}{\sum (w_i \cdot y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \times 100, \% \text{ – очікуваний фактор;} \quad (2.5)$$

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right\}^2 - \text{фактор добротності опису профілю}; \quad (2.6)$$

$$R_F = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|} \times 100, \% - \text{кристалографічний фактор}; \quad (2.7)$$

$$w_i = \frac{1}{y_i} \quad (2.8)$$

де: y_{oi} та y_{ci} – спостережувана та розрахована інтенсивність на i -тому кроці, відповідно;

I_o та I_c – спостережувані та розраховані інтенсивності рефлексів;

N – кількість точок, використаних при уточненні;

P – кількість уточнених параметрів;

w_i – ваговий коефіцієнт;

C – кількість функцій обмеження.

2.7 Уточнення кристалічної структури методом монокристалу

Масив монокристалічних даних отримували за температури 20 °С дифрактометр XcaliburTM3 CCD з графітовим монохромованим випромінюванням Mo, K α . Сканування проводили в режимі ω -моделі, аналітичну поправку на поглинання вносили за допомогою CrysalisRed [114]. Кристалічна структура була визначена прямими методами та уточнена за допомогою пакета програм SHELX-97 [115]. Для уточнення структури використовували рефлекси з $I > 2(\sigma I)$.

Кінцеві координати та теплові параметри всіх атомів уточнювали в анізотропному (ізотропному) наближеннях методом найменших квадратів. Для деяких кристалів уточнено коефіцієнт екстинкції. Критерієм достовірності структури були відсутність додаткових максимумів на остаточних синтазах Фур'є та значення факторів достовірності R :

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} - \text{фактор}; \quad (2.9)$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2} - \text{фактор з врахуванням вагової схеми}; \quad (2.10)$$

$$Goof = \left\{ \frac{[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2} - \text{фактор добротності}, \quad (2.11)$$

F_o, F_c – спостережувані та розрахункові структурні фактори;

w – ваговий коефіцієнт; n – число відбивань; p – кількість уточнених параметрів.

При значенні $R_1 < 0,07$ структура вважається правильно визначена.

При визначенні структурних факторів обчислення теплових коливань розраховують за формулою:

$$\tau = \{-U_{eq}(\sin \theta / \lambda)^2\}, \quad (2.12)$$

U_{eq} – параметр ізотропного теплового коливання;

λ – довжина хвилі та θ – кут дифракції

$$\tau = \exp\{-1/4(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)\}, \quad (2.13)$$

U_{ij} – компоненти тензора анізотропних теплових коливань;

h, k, l – індекси відбивання;

a^*, b^*, c^* – параметри оберненої ґратки кристалу.

2.8 Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

Спектрометр з розсіюванням довжини хвилі (WDS), CAMECA електронно-зондовий мікроаналізатор SX-100, а також TESCAN електронний мікроскоп, оснащений детекторами WDS/EDXS використовується для контролю кількості фаз і хімічного складу деяких двофазних і трифазних сплавів. Отримано молярні пропорції між бором і вуглецем, бором та алюмінієм, бором та оловом.

До та після електрохімічної інтеркаляції літію, зразки досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) для порівняння морфології та розміру зерен кристалітів електродів. Порошки наносили на графітовану

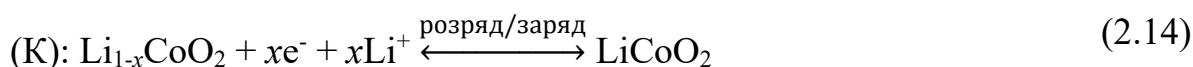
електропровідну плівку та продували потоком інертного газу (He). Кількісний аналіз (співвідношення Al/B та B/Sn) проводили, на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU з використанням енергодисперсійного рентгенівського аналізатора Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max N 20.

2.9 Електрохімічне дослідження сплавів

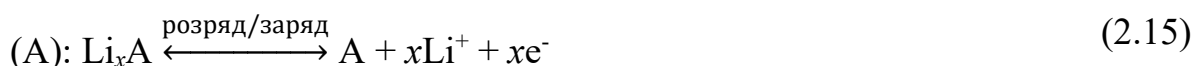
Електрохімічне делітування досліджуваних сплавів проводили в двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії “Swagelok-cell”. Прототип складаються з негативного електрода, що містить 0,1 г сплаву, і позитивного електрода, що містить порошок LiCoO₂ (тип структури NaFeO₂, просторова група *R-3m*) або використовували пластинку металічного літію (до прикладу для зразку LiAl₃B_x). Сепаратор (пресована целюлоза), просочений електроліт (1М розчин літій гексафлюорофосфату Li[PF₆] в етиленкарбонаті/диметилкарбонаті 1:1) поміщали між електродами. Гальваностатичні умови (заряд та розряд при 0,2–0,5 мА/см²) електрохімічного синтезу забезпечував двоканальний гальваностат MTech G410-2 [116].

Про оборотність електрохімічного процесу свідчить циклювання ХДЕЕ. Процес заряду/розряду можна зобразити такою схемою, де пряма реакція – розряд, зворотна реакція – заряд:

Реакція на катоді (позитивний електрод):



Реакція на аноді (негативний електрод):



2.10 Газове гідрування сплавів

Приведено вимірювання десорбції та абсорбції водню для сплавів за використання гравіметричного сорбційного аналізатора IGA компанії Hiden

Isochema Завдяки надчутливим мікровагам IGA-001 вимірює зміни маси зразка як функцію температури та тиску.

2.11 Розрахунок функції електронної локалізації

За допомогою пакету програм TB-LMTO-ASA [117, 118, 119] можна кількісно та якісно оцінити функцію електронної локалізації (ELF), значення якої дає змогу визначити електронну густину, а також пояснити будову хімічного зв'язку. У подальшому отримані результати необхідні для обчислення числа заселеності орбітального Гамільтоніана (COHP) та інтегрованого орбітального значення оператора хвильової функції: COHP ($-i$ COHP), за значенням якого оцінюють міцність зв'язку між різними типами атомів. За значенням густини станів (DOS) окремо кожного елемента можна передбачити домінуючий тип зв'язку у сполуці.

2.12 Диференційно скануюча калориметрія

DSC-DTA термічний аналіз проводили з використанням термічного аналізатора NETZSCH STA-409. Зразки масою 0,015 г піддавали нагріванню в корундових тиглях. Нагрівання проводили в атмосфері аргону використовуючи діапазон температур 20-1300°C зі швидкістю температури 5 °C/хв. Це налаштування дозволяло зчитувати температуру з точністю 0,5 °C.

2.13 Емісійна полуменева фотометрія

Експериментально вміст літію визначали за допомогою емісійної полуменевої фотометрії (FP) з інтерференційним фільтром при 671 нм (Flapho-4, Carl Zeiss Jena).

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК

3.1 Система Li–B–C

3.1.1 Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук

Потрійну систему Li–B–C досліджено аналізом 46 трикомпонентних сплавів (додаток Б: таблиця 1, додаток В: рисунок 1) та побудовано уточнений ізотермічний переріз діаграми стану при 400 °С відповідно до досліджень представлених науковцями в статті [120] та при 500 °С (рисунок 3.1).

В системі утворюється шість тернарних сполук (таблиця 3.1), для яких уточнено області гомогенності та визначено кристалічні структури. Найбільші протяжності областей гомогенності спостерігаються для фаз $\tau_1 - \text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$, $\tau_2 - \text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$, $\tau_3 - \text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ та $\tau_4 - \text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$.

Області гомогенності фаз спричинені двома факторами:
1) вилучення-включення атомів літію, які є між гетеро карбоновими шарами;
2) взаємозаміщення бору та карбону.

Таблиця 3.1 Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\tau_1 - \text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$	LiBC_3	<i>P-6m2</i>	<i>hP6-1</i>	2,5397(2)	–	7,5969(3)
$\tau_2 - \text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$	LiB_2C_2	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP18-3</i>	2,5899(4)	–	22,674(3)
$\tau_3 - \text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$	ZrBeSi	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP6</i>	2,74736(2)	–	7,0573(3)
$\tau_4 - \text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$	<i>P-4m2</i>	<i>tP10</i>	4,1373(3)- 4,1402(2)	–	7,1045(14) - 7,1060(12)
$\tau_5 - \text{LiB}_6\text{C}$	LiB_6C	<i>Amm2</i>	<i>oS32</i>	4,706(3)	9,012(6)	5,651(4)
$\tau_6 - \text{LiB}_{13}\text{C}_2$	$\text{LiB}_{13}\text{C}_2$	<i>Imma</i>	<i>oI64</i>	5,668(1)	10,820(3)	8,040(2)

Слід зазначити про збільшення областей гомогенності сполук при 500 °С у порівнянні із даними при 400 °С, які ми опублікували у співавторстві раніше [120]. Також при температурі 500 °С виявлено фазові рівноваги до нової бінарної фази LiB_{25} , структуру якої ми дослідили. Область гомогенності для сполук встановлювали за зміною параметрів комірки та за допомогою спектральних методів аналізу.

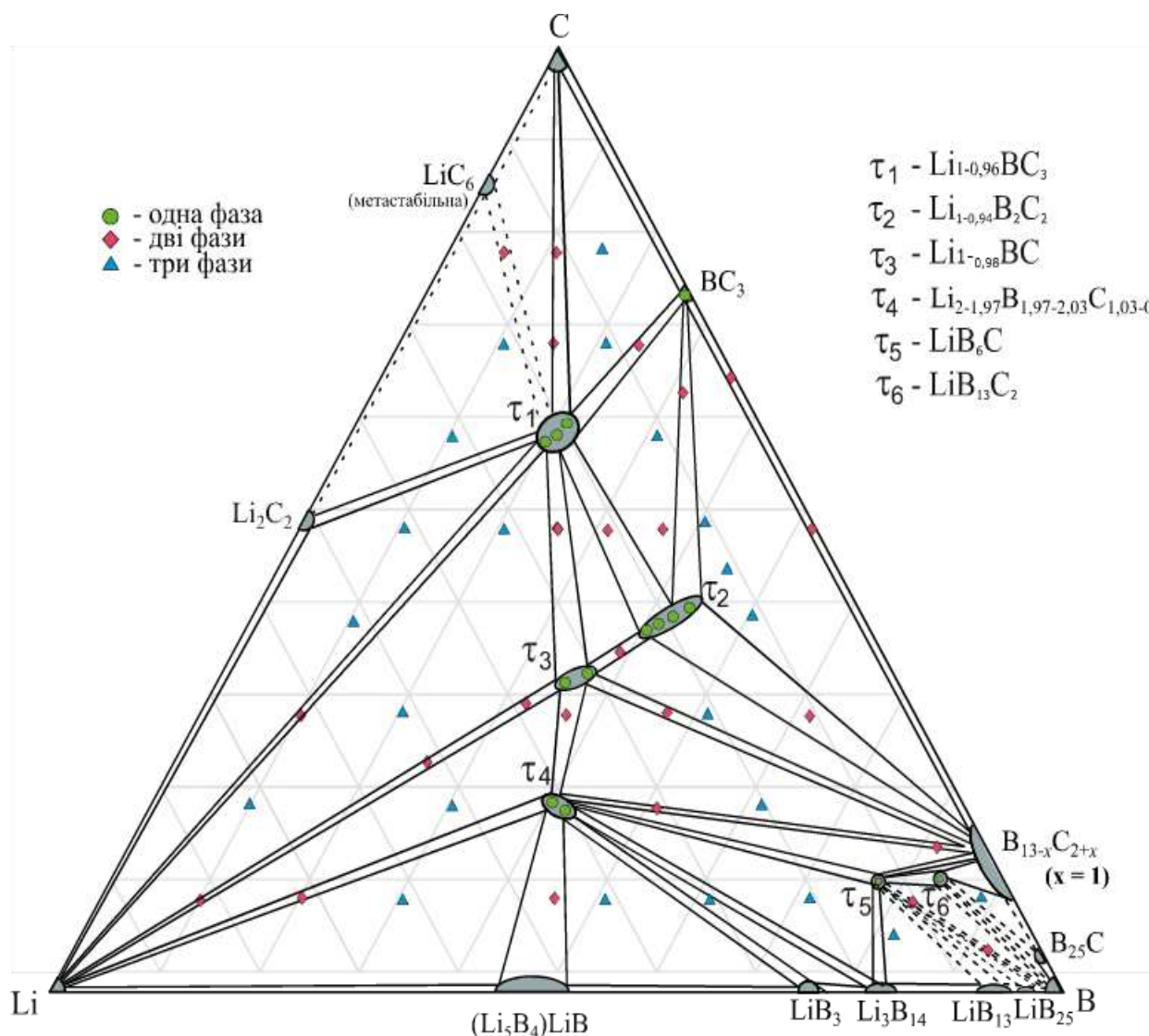


Рис 3.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–B–C при 500 °С

3.1.2 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$

Встановлено існування тернарної сполуки $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$, для якої структуру визначено методом монокристалу та підтверджено методом Рітвельда. Структура при повному впорядкуванні – $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ (СТ $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$, ПГ $P-4m2$,

$a = 4,1389(4) \text{ \AA}$, $c = 7,1055(1) \text{ \AA}$) (додаток Б, таблиця 3) [121]. Досліджено монокристали двох крайніх складів з області гомогенності, а саме $\text{Li}_2\text{B}_{1,97}\text{C}_{1,03}$ та $\text{Li}_{1,97}\text{B}_{2,03}\text{C}_{0,97}$ [122].

Таблиця 3.2 Результати РСА методом монокристалу для $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$

Склад твердого розчину	$\text{Li}_2\text{B}_{1,97}\text{C}_{1,03}$	$\text{Li}_{1,97}\text{B}_{2,03}\text{C}_{0,97}$
Структурний тип	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$
Просторова група	$P-4m2$	$P-4m2$
Символ Пірсона,	$tP10$	$tP10$
Число ф.о.	$Z = 2$	$Z = 2$
Молярна маса, г/моль	47,71	47,51
Параметри елементарної комірки, Å , Å^3	$a = 4,1373(3)$, $c = 7,1045(14)$, $V = 121,61(3)$	$a = 4,1402(2)$, $c = 7,1060(12)$, $V = 121,81(2)$
Розрахована густина, г/см ³	1,303	1,301
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	0,049	0,048
Режим сканування	ω	ω
Інтервал кутів θ , °	2,87–27,28	2,87–27,27
$F(000)$	44	44
Інтервали hkl	$h = -5 \rightarrow 5$, $k = -5 \rightarrow 5$, $l = -9 \rightarrow 9$	$h = -5 \rightarrow 5$, $k = -5 \rightarrow 5$, $l = -9 \rightarrow 9$
Загальна кількість відбиттів	182	182
Відбиття з $I > 2\sigma(I)$	178	178
Добротність (на F^2)	1,41	1,7
Кінцеві фактори ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,016$, $wR_2 = 0,045$	$R_1 = 0,017$, $wR_2 = 0,055$
Найбільший пік / яма, ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,23 / - 0,21	0,21 / - 0,19

Кристалографічні дані, збір даних і уточнення структури зведені в таблицю 3.2.

Крім того, статистичний тест розподілу Е значення за допомогою програми E-STATS припустив, що структура є нецентросиметричною.

На першому етапі уточнення позицій всіх атомів були отримані правильно прямими методами. Початкове уточнення атомних параметрів показало що позиції $1c$, $1d$ і $2g$ були зайняті атомами Li. одна позиція $2g$ і одна $4k$ була зайнята атомами C і B, відповідно.

У заключних циклах уточнення було встановлено дефектність атомів літію та незначне взаємозаміщення бору та карбону, що зумовлює область гомогенності цієї фази [121].

У таблицях 3.3, 3.4 детально представлені результати уточнення кристалічної структури, заповненість положення, ізотропні та анізотропні теплові зміщення атомів для обох монокристалів.

Таблиця 3.3 Координати атомів та параметри ізотропного зміщення для атомів у $\text{Li}_2\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$

Атом	ПСТ	x	y	z	U_{iso}/U_{eq} , Å^2	КЗП
$\text{Li}_2\text{B}_{1,97}\text{C}_{1,03}$						
C1	$2g$	0	1/2	0,21839(18)	0,0056(3)	
B2	$4k$	0,24249(1)	1/2	0,05010(16)	0,0057(3)	0,98
C2	$4k$	0,24249(1)	1/2	0,05010(16)	0,0057(3)	0,02
Li3	$1c$	0	0	1/2	0,0039(7)	
Li4	$1d$	1/2	1/2	1/2	0,0038(6)	
Li5	$2g$	1/2	0	0,2116(3)	0,0067(3)	

$\text{Li}_{1,97}\text{B}_{2,03}\text{C}_{0,97}$						
C1	2g	0	1/2	0,1839(18)	0,0056(3)	0,96
B1	2g	0	1/2	0,21839 18)	0,0056(3)	0,04
B2	4k	0,2424	1/2	0,05010(16)	0,0058(3)	
Li3	1c	0	0	1/2	0,0042(7)	
Li4	1d	1/2	1/2	1/2	0,0040(6)	
Li5	2g	1/2	0	0,2112(3)	0,0069(5)	0,98

Координаційними многогранниками для атомів для Li3 та Li4 – кубооктаедр в положеннях $1d$ та $1c$ відповідно, для Li5 в положенні $2g$ КМ – деформовані Франк-Каспера 16-ти вершинники, КМ для В – деформовані тригональні призми з двома додатковими атомами (КЧ = 8). Координаційне оточення атома С є 13-ти вершинним кубооктаедром з додатковим атомом (рисунок 3.2).

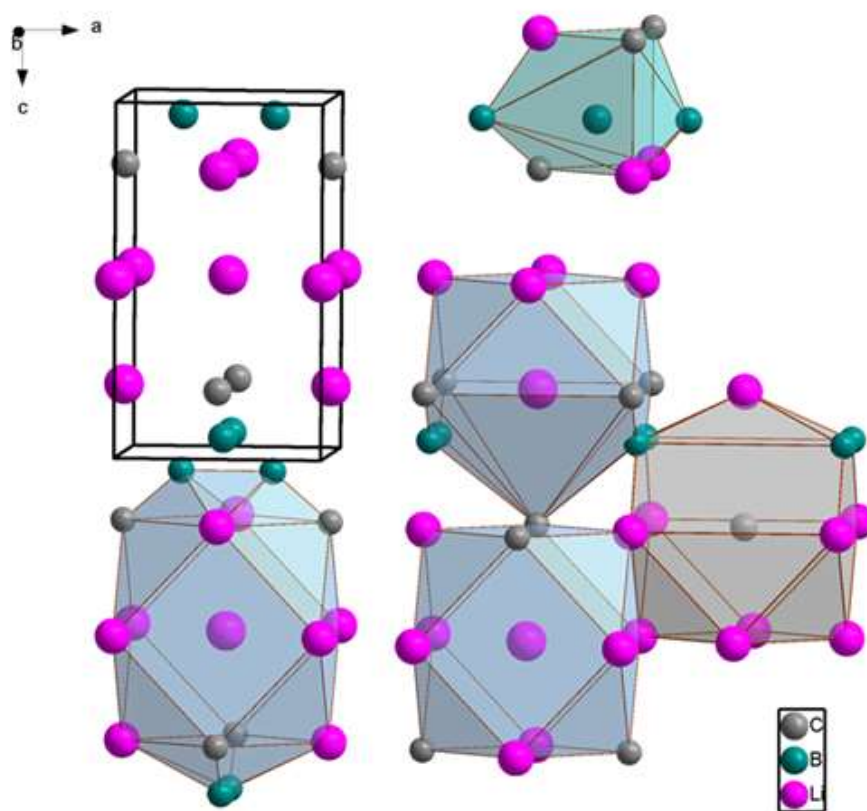


Рис. 3.2 Проекція структури $\text{Li}_2\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ та координаційні многогранники атомів

Таблиця 3.4 Параметри анізотропного зміщення для атомів у $\text{Li}_2\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
$\text{Li}_2\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$						
C1	0,0037(8)	0,0058(9)	0,0073(6)	0,000	0,000	0,000
B2	0,0047(5)	0,0057(5)	0,0066(4)	0,000	-0,0003(4)	0,000
C2	0,0047(5)	0,0057(5)	0,0066(4)	0,000	-0,0003(4)	0,000
Li3	0,0030(8)	0,0030(8)	0,0057(15)	0,000	0,000	0,000
Li4	0,0036(9)	0,0036(9)	0,0041(15)	0,000	0,000	0,000
Li5	0,0078(15)	0,0054(15)	0,0066(11)	0,000	0,000	0,000
$\text{Li}_{1,97}\text{B}_{2,03}\text{C}_{0,97}$						
C1	0,0037(8)	0,0059(9)	0,0073(6)	0,000	0,000	0,000
B1	0,0037(8)	0,0059(9)	0,0073(6)	0,000	0,000	0,000
B2	0,0049(5)	0,0059(5)	0,0067(4)	0,000	-0,0003(4)	0,000
Li3	0,0032(8)	0,0032(8)	0,0060(15)	0,000	0,000	0,000
Li4	0,0038(9)	0,0038(9)	0,0043(15)	0,000	0,000	0,000
Li5	0,0080(15)	0,0056(15)	0,0069(11)	0,000	0,000	0,000

3.1.3 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$

Встановлено існування тернарної сполуки склад якої описується формулою $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$. Кристалічну структуру для складу $\text{Li}_{0,96}\text{BC}_3$ визначено методом монокристалу (СТ LiBC_3 , ПГ $P-6m2$, $a = 2,5397(2) \text{ \AA}$, $c = 7,5969(3) \text{ \AA}$, $V = 42,42(1) \text{ \AA}^3$) [122], а також підтверджено методом Рітвельда для полікристалічного зразка. При зменшенні кількості літію спостерігається зменшення періодів ґратки у порівнянні із опублікованими нами даними для складу LiBC_3 ($a = 2,5408(3) \text{ \AA}$, $c = 7,5989(9) \text{ \AA}$, $V = 42,48(1) \text{ \AA}^3$) [123]. Координаційним многогранником для атомів В та С є тригональні призми з трьома додатковими атомами, а для атома Li спарена гексагональна антипризма (КЧ = 18).

Елементарна комірка та координаційні многогранники представлені на рисунку 3.3.

Тригональні призми $[\text{CLi}_6\text{C}_3]$ (при $z = 0$) і $[\text{BLi}_6\text{C}_3]$ (при $z = 1/2$) упаковані таким чином, що всі три призми мають загальний бічний край (рисунк 3.4) [123]. В таблиці 3.5 представлені результати PCA (метод монокристалу) для $\text{Li}_{0,96}\text{BC}_3$, а в таблиці 3.6 – координати атомів.

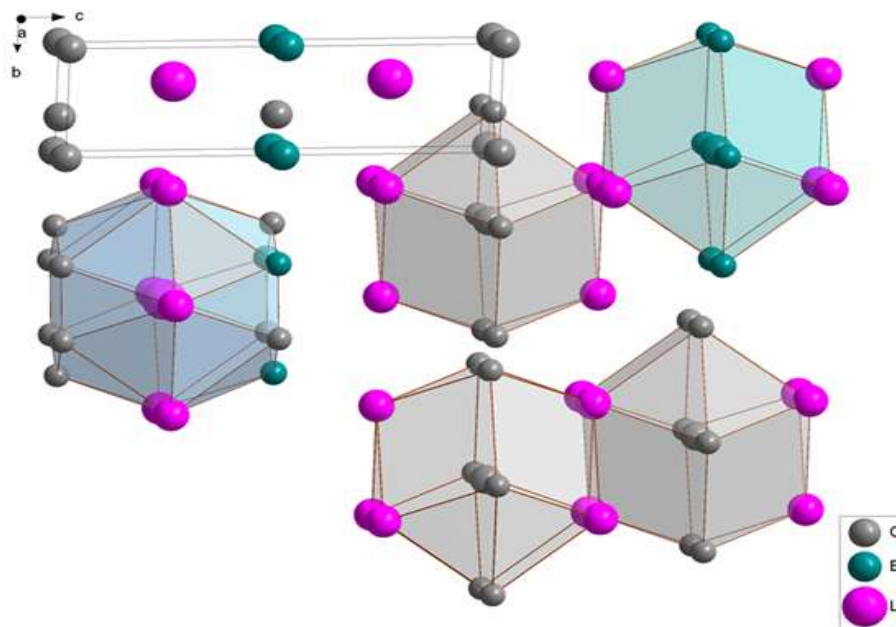


Рис. 3.3 Клінографічна проекція вмісту елементарної комірки $\text{Li}_{0,96}\text{BC}_3$ та координаційних многогранників атомів

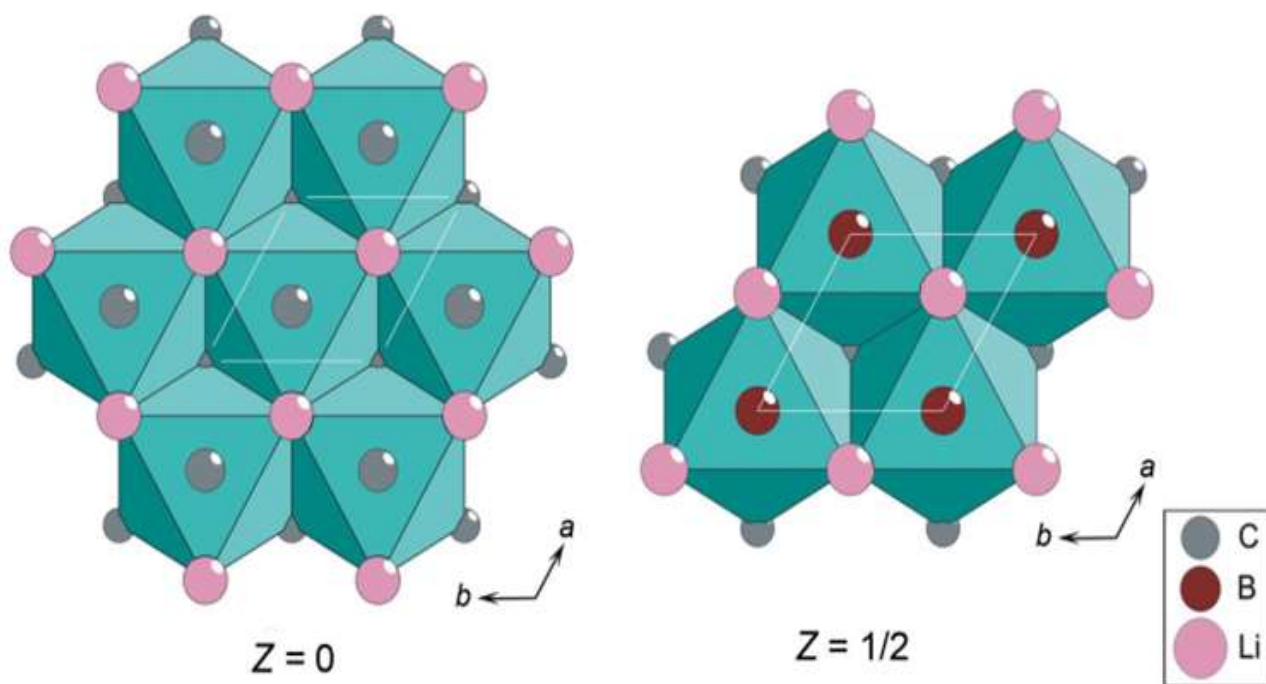


Рис. 3.4 Укладка тригональних призм $[\text{CLi}_6\text{C}_3]$ ($z = 0$) та $[\text{BLi}_6\text{C}_3]$ ($z = 1/2$) [123]

Таблиця 3.5 Результати РСА (метод монокристалу) для $\text{Li}_{0,96}\text{BC}_3$

Склад фази твердого розчину	$\text{Li}_{0,96}\text{BC}_3$
Структурний тип	LiBC_3
Просторова група	$P-6m2$
Число ф.о.	$Z = 1$
Молярна маса, г/моль	53,50
Параметри елементарної комірки, $\text{Å}(\text{Å}^3)$	$a = 2,5397(2),$ $c = 7,5969(3),$ $V = 42,42(1)$
Коефіцієнт абсорбції, мм^{-1}	0,10
Режим сканування	ω
Розмір кристалу, мм	0,07x0,05x0,01
Інтервал кутів θ , °	2,8–29,6
$F(000)$	44
Інтервали hkl	$h = -3 \rightarrow 3,$ $k = -3 \rightarrow 3,$ $l = -10 \rightarrow 10$
Загальна кількість відбиттів	1570
Відбиття з $I > 2\sigma(I)$	73
Добротність (на F^2)	1,28
Кінцеві фактори ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,037, wR_2 = 0,098$
Найбільший пік / яма, ($e \text{ Å}^{-3}$)	0,14 / – 0,15

Первинну характеристику графітоподібних фаз системи Li–B–C проведено методом порошку за дифрактограмами одержаними на дифрактометрі STOE STADI P (Mo K_α – випромінювання). Морфологія і розподіл елементів сплавів характеризувався скануючою електронною мікроскопією (SEM) та методом електронного зондового мікроаналізу (EPMA). Молярне співвідношення вуглецю до бору було визначено методом EPMA (рисунок 3.5), тоді як вміст літію був отриманий полуменевою фотометрією (Flapho-4 фотометр). Ймовірно іншою

фазою є аморфний борокарбід, який на зображенні представлений світло-сірою зоною (рисунок 3.5, б). Вміст літію в сплаві LiBC_3 був експериментально визначений як 12,7 %. Отримане молярне співвідношення В:С 1:3 з даних SEM/WDS прогнозує, що склад фази у % становить $\text{Li}_{12,7}\text{B}_{21,8}\text{C}_{65,5}$ (або $\text{Li}_{19,7}\text{B}_{21,7}\text{C}_{58,6}$). Максимальне відхилення від номінального значення не перевищує 1,5 % [123].

Таблиця 3.6 Координати атомів для сполуки $\text{Li}_{0,96}\text{BC}_3$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$	КЗП (<1)
C1	1a	0	0	0	1,5(5)	
C2	1c	1/3	2/3	1/2	1,4(3)	
C3	1d	1/3	2/3	1/2	1,2(3)	
B	1b	0	0	1/2	1,2(2)	
Li	2i	2/3	1/3	1/4	2,0(3)	0,48

Аналіз сплавів показав, що LiBC (ймовірно на SEM є сліди борокарбиду) і LiBC_3 є однофазними сплавами (рисунок 3.6), тоді як LiBC_2 складається з цих двох фаз, тобто LiBC та LiBC_3 [123].

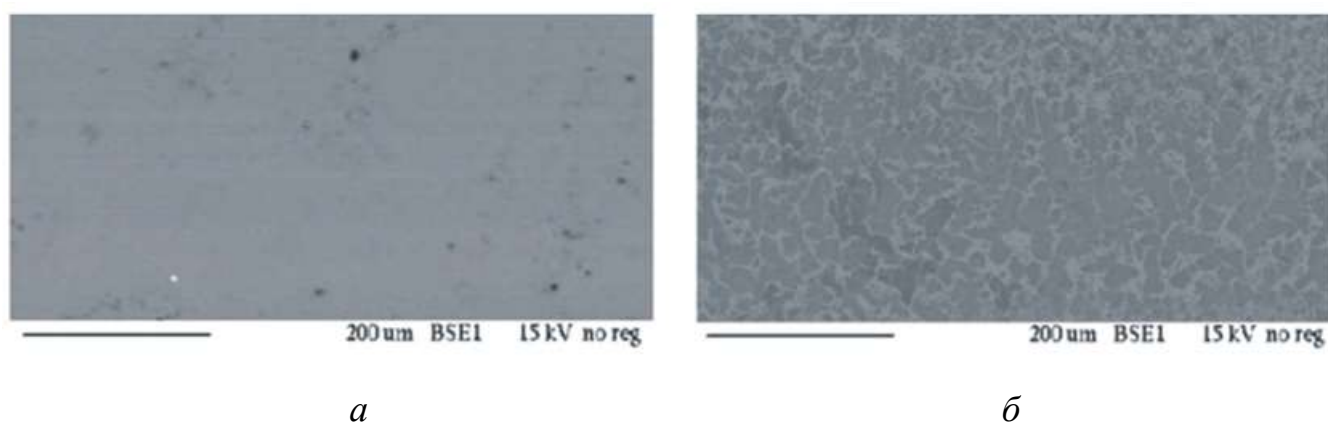


Рис. 3.5 SEM-зображення сплавів (а) $\text{Li}_{20}\text{B}_{20}\text{C}_{60}$ – фаза $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ (світло-сіра); (б) $\text{Li}_{34}\text{B}_{33}\text{C}_{33}$ – фаза $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ (темно-сіра)

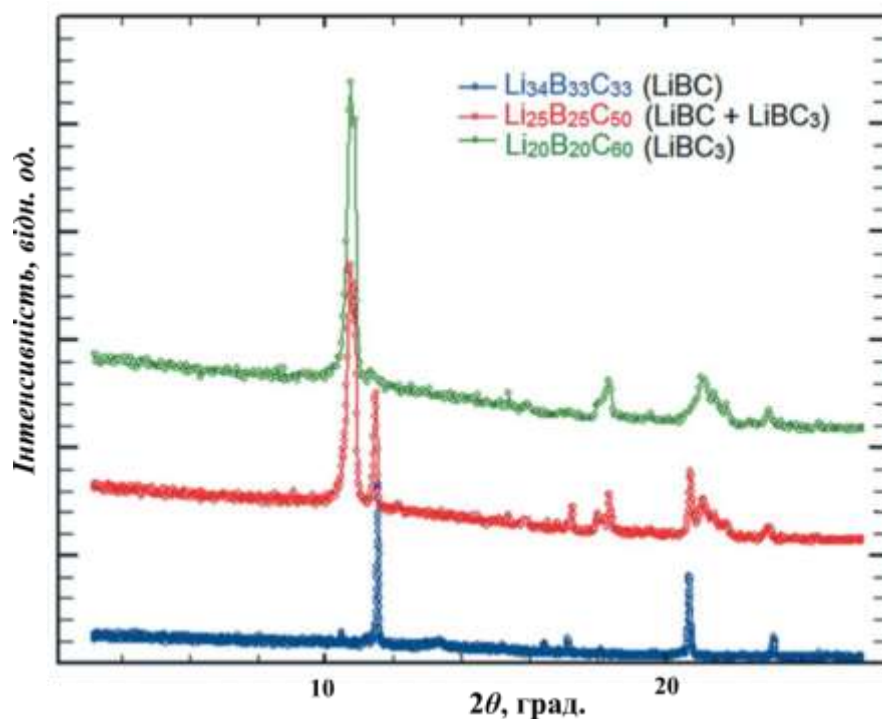


Рис. 3.6 Дифрактограми зразків $\text{Li}_{20}\text{B}_{20}\text{C}_{60}$, $\text{Li}_{25}\text{B}_{25}\text{C}_{50}$, $\text{Li}_{34}\text{B}_{33}\text{C}_{33}$

3.1.4 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{1-0,94}\text{V}_2\text{C}_2$

Рентгенографічними даними порошкової дифракції полікристалічних зразків вздовж квазібінарного розрізу Li_xVC ($x = 1,0-0,4$) виявлено дві однофазні області на рівні $0,85 \leq x \leq 1,0$ (фаза τ_3) і $0,43 \leq x \leq 0,56$ (фаза τ_2). Зразки з $0,56 \leq x \leq 0,85$ містять як фази $\tau_3(\text{Li}_{1-0,98}\text{VC})$, так і $\tau_2(\text{Li}_{1-0,94}\text{V}_2\text{C}_2)$ [120].

Кристалічна структура τ_2 -фази була визначена з рентгеноструктурного дослідження високоякісного монокристала, виділеного із зразка $x = 0,5$ ($\text{Li}_{0,47}\text{VC}$) відповідно до складу $\text{Li}_{0,94}\text{V}_2\text{C}_2$ [120].

Кристалічна структура $\text{Li}_{0,94}\text{V}_2\text{C}_2$ досліджена методом монокристалу. Структуру розшифровано прямими методами та уточнено методом найменших квадратів. Для початку структуру було розшифровано після застосування аналітичного виправлення поглинання в просторовій групі $P6_3$, а після додаткового тестування на симетрію або псевдосиметрію її було перетворено в просторову групу $P6_3/mmc$. На першому етапі уточнення прямими методами було отримано положення всіх атомів. Початкове уточнення атомних параметрів показало, що позиції $2a$ і $4e$ були частково зайняті атомами Li. Одне положення

$2d$ і одне положення $4f$ були зайняті атомами вуглецю, а одне положення $2c$ і одне положення $4f$ були зайняті атомами бору. У заключних циклах уточнення всі атоми були успішно уточнені з параметрами анізотропного зміщення [120].

Кристаліграфічні дані, деталі збору даних і уточнення структури наведені в таблиці 3.7, 3.8, 3.9. Координаційні поліедри для атомів В і С у цій сполуці є тригональними призми з трьома додатковими атомами та гексагональними призми для Li (як показано на рисунку 3.7).

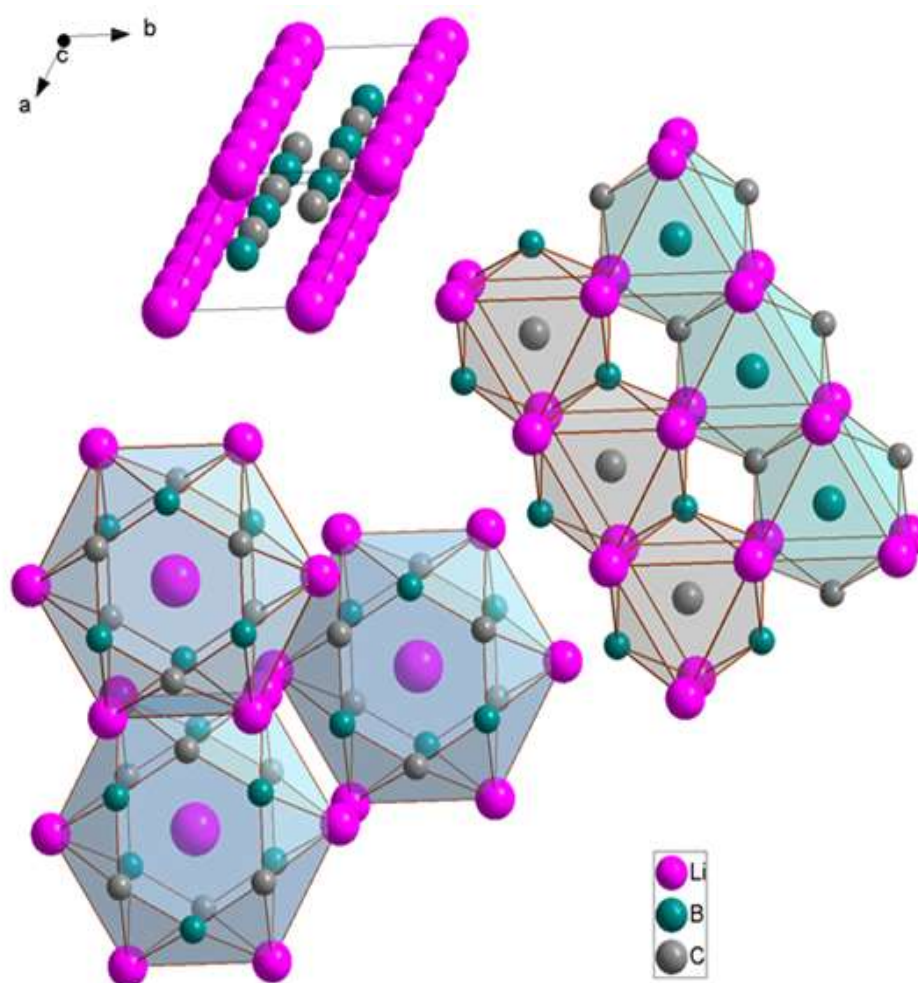


Рис. 3.7 Елементарна комірка, координаційні многогранники та спосіб з'єднання деяких поліедрів у $\text{Li}_{0.94}\text{B}_2\text{C}_2$

Координаційні числа для В і С дорівнюють 9, але 12 для Li. Кристалічна структура $\text{Li}_{1-0.94}\text{B}_2\text{C}_2$ може бути описана як послідовна упаковка двох сіток кагоме, таких як тригональна 3_6 -сітка з атомів літію та гексагональна 6_3 -сітка з

атомів В/С (гетерографеновий шар) уздовж гексагональної осі c , як показано на рисунку 3.8.

Порошкові дифрактограми сплавів представлені на рисунку 3.9.

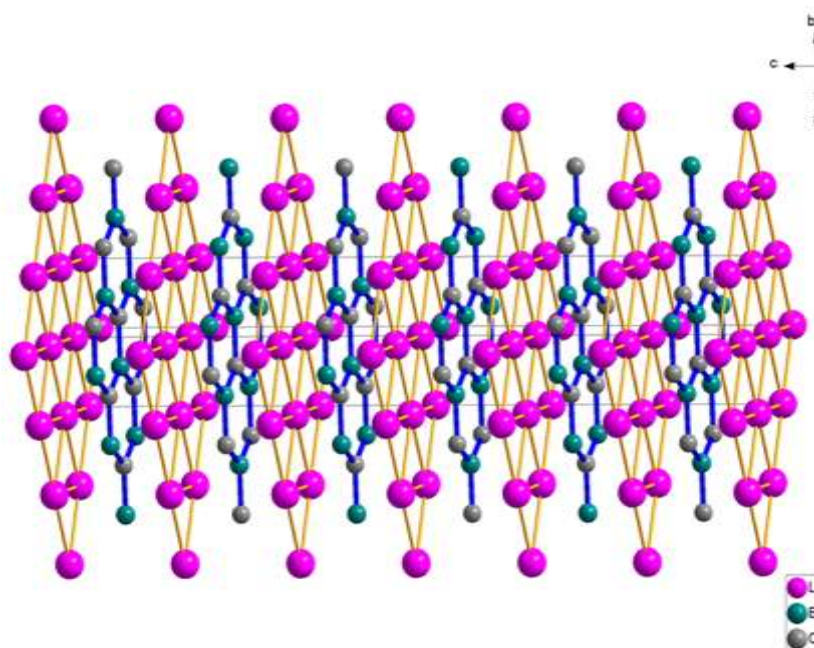


Рис. 3.8 Упаковка тригональної 3_6 -сітки (жовта) атомів літію та гексагональної 6_3 -сітки (синя) атомів С і В (гетерографітовий шар) уздовж гексагональної осі c для $\text{Li}_{0,94}\text{B}_2\text{C}_2$

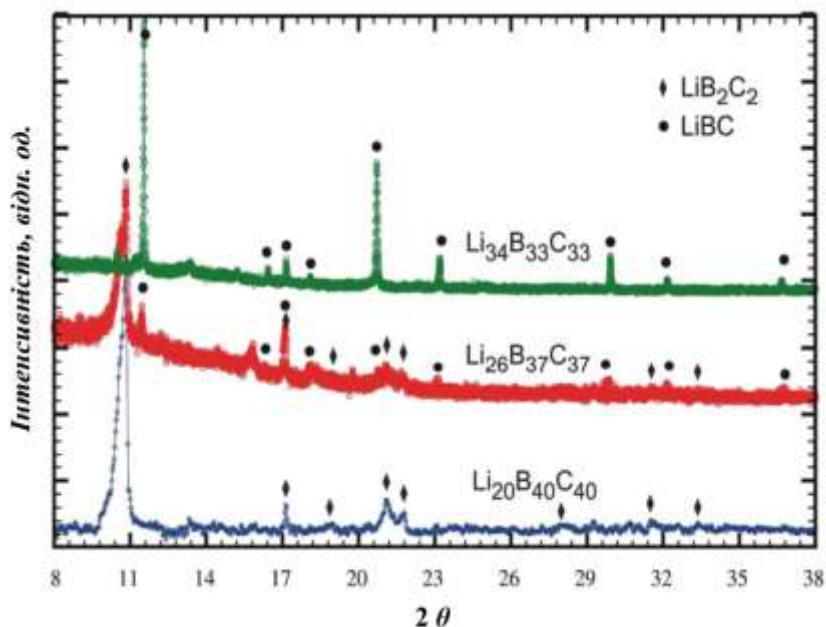


Рис. 3.9 Порошкові дифрактограми ($\text{Mo } K_\alpha$ - випромінювання) та фазовий вміст сплавів: $\text{Li}_{34}\text{B}_{33}\text{C}_{33}$ (однофазний, τ_3), $\text{Li}_{26}\text{B}_{37}\text{C}_{37}$ (двофазний, τ_2 та τ_3) та $\text{Li}_{20}\text{B}_{40}\text{C}_{40}$ (однофазних, τ_2) [120]

Таблиця 3.7 Результати РСА (метод монокристалу) для $\text{Li}_{0,94}\text{B}_2\text{C}_2$ [122]

Склад кристалу	$\text{Li}_{0,94}\text{B}_2\text{C}_2$
Структурний тип	LiB_2C_2
Просторова група	$P6_3/mmc$
Символ Пірсона	$hP18-3$
Молярна маса, г/моль	78,87
Параметри елементарної комірки, $\text{Å}, \text{Å}^3$	$a = 2,5899(4),$ $c = 22,674(3),$ $V = 131,71(2)$
Розрахована густина, г/см ³	1,989
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	0,09
Режим сканування	ω
Інтервал кутів $\theta, ^\circ$	32,9–3,6
$F(000)$	75
Інтервали hkl	$h = -3 \rightarrow 3,$ $k = -3 \rightarrow 3,$ $l = -34 \rightarrow 34$
Загальна кількість відбиттів	1113
Відбиття з $I > 2\sigma(I)$	42
Добротність (на F^2)	0,80
Кінцеві фактори ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,034, wR_2 = 0,094$
Найбільший пік / яма, (e Å^{-3})	0,12 / - 0,11

Таблиця 3.8 Координати атомів та параметри ізотропного зміщення для атомів

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq},$ Å^2	КЗП (<1)
C1	$2c$	1/3	2/3	1/4	0,022(1)	
C2	$4f$	1/3	2/3	0,5828(1)	0,0193(7)	
B1	$2d$	1/3	2/3	3/4	0,024(2)	

Продовження таблиці 3.8

B2	4f	1/3	2/3	0,0841(2)	0,0197(7)	
Li1	2a	0	0	0	0,036(4)	0,46
Li2	4e	0	0	0,1655(5)	0,039(2)	0,51

Таблиця 3.9 Параметри анізотропного зміщення для атомів у $\text{Li}_{0,94}\text{B}_2\text{C}_2$

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0,026(2)	0,026(2)	0,013(2)	0,013(1)	0,000	0,000
C2	0,018(1)	0,018(1)	0,022(1)	0,0090(5)	0,000	0,000
B1	0,032(2)	0,032(2)	0,011(26)	0,016(1)	0,000	0,000
B2	0,0174(1)	0,017(1)	0,024(1)	0,0087(5)	0,000	0,000
Li1	0,036(6)	0,036(6)	0,038(7)	0,018(3)	0,000	0,000
Li2	0,042(3)	0,042(3)	0,033(4)	0,021(2)	0,000	0,000

3.1.5 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$

Підтверджено існування тернарної сполуки LiBC [93] та встановлено, що її область гомогенності знаходиться в межах $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ [122]. Уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ проведено методом порошку за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{30}\text{B}_{35}\text{C}_{35}$ на дифрактометрі STOE STADI P (Мо K_α – випромінювання, $7^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в одній точці 10 с). Для складу $\text{Li}_{0,98}\text{BC}$ структура уточнена до значень факторів розбіжності $R_B = 7,89$, $R_F = 8,12$ % (СТ BeZrSi , СП $hP6$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 2,74736(2)$ Å, $c = 7,0573(3)$ Å).

Координаційними многогранниками для атомів B та C у цій сполуці є тригональні призми з трьома додатковими атомами, а для Li КМ – гексагональна призма з шістьма додатковими атомами (рисунок 3.10). Координати атомів сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ приведені в таблиці 3.10.

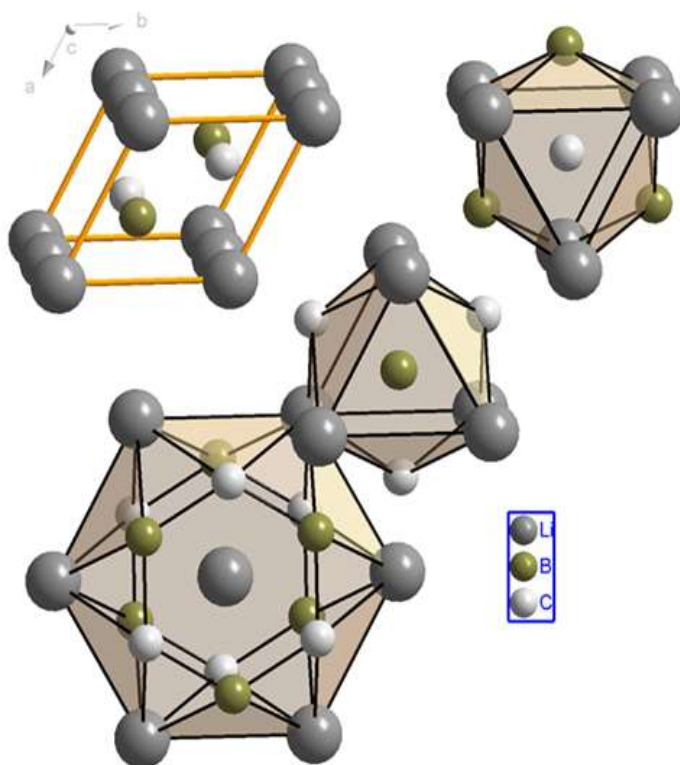


Рис. 3.10 Проекція структури $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ та координаційні многогранники атомів

Координаційні числа відповідно дорівнюють 9 для В та С, та 18 для Лі. Кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ можна розглядати як почергову укладку шарів атомів літію 3_6 та атомів карбону і бору 6_3 , як показано на рисунку 3.11.

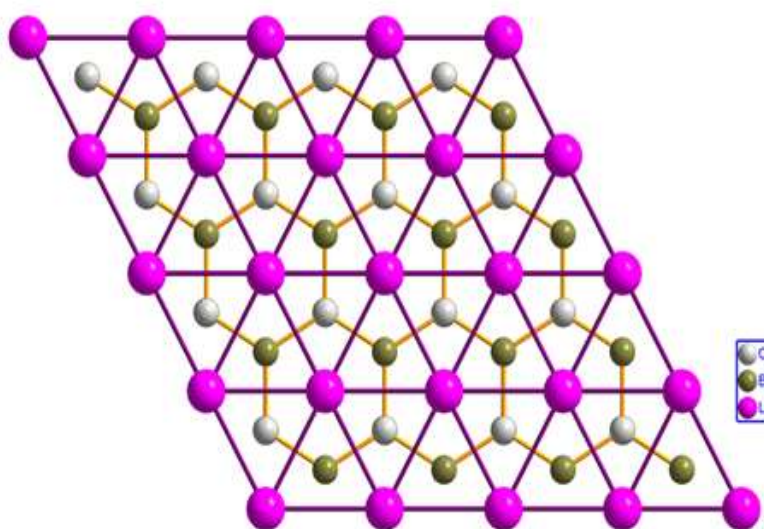


Рис. 3.11 Укладка шарів атомів літію 3_6 та шарів атомів бору, карбону 6_3

Таблиця 3.10 Координати атомів та ізотропні параметри зміщення для складу $\text{Li}_{0,98}\text{VC}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$	КЗП
Li	$2a$	0	0	0	1,5(6)	0,98(2)
V	$2c$	1/3	2/3	1/4	1,4(4)	1
C	$2d$	1/3	2/3	3/4	1,2(3)	1

У сплаві $\text{Li}_{34}\text{V}_{33}\text{C}_{33}$ окрім основної фази було виявлено незначну домішку іншої фази, на що вказують додаткові піки малої інтенсивності. Остаточна структура фаз була уточнена до $R_B = 8,15$, $R_F = 8,53$ % для LiVC . Отримані нами періоди кристалічної ґратки ($a = 2,74745(3) \text{ Å}$, $c = 7,0581(2) \text{ Å}$) близькі до літературних даних: $a = 2,7523 \text{ Å}$, $c = 7,058 \text{ Å}$. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу $\text{Li}_{34}\text{V}_{33}\text{C}_{33}$ наведені на рисунку 3.12.

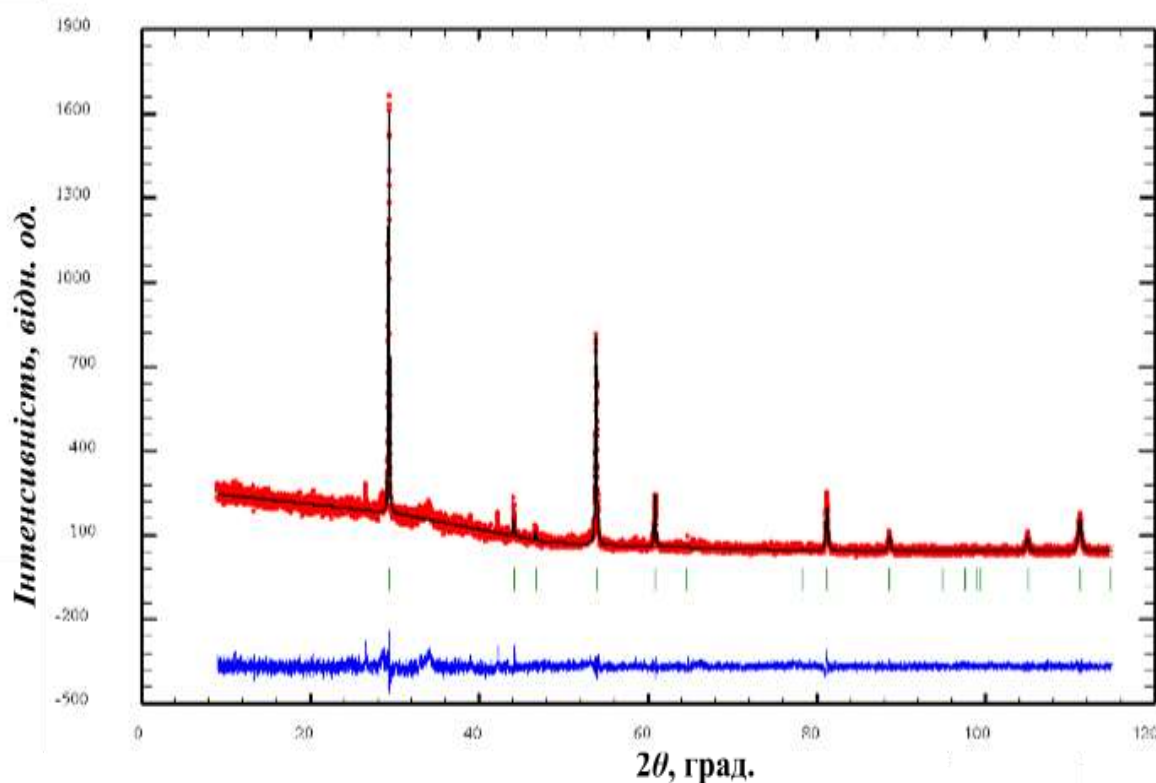


Рис. 3.12 Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу $\text{Li}_{34}\text{V}_{33}\text{C}_{33}$

3.1.6 Кристалічна структура сполуки LiB₂₅

Встановлено існування бінарної сполуки LiB₂₅ (СТ власний, ПГ $P4_12_12$, $a = 10,1880(7)$ Å, $c = 14,469(1)$ Å) [124]. Результати уточнення (метод монокристалу) для сполуки LiB₂₅ представлені в таблиці 3.12. Параметри анізотропного зміщення для атомів у LiB₂₅ представлені в додатку Б (таблиця 2). В таблиці 3.13 подані координати атомів для сполуки LiB₂₅, а кристалічна структури сполуки LiB₂₅ на площину xz представлена на рисунку 3.13.

Таблиця 3.12 Результати РСА (метод монокристалу) для LiB₂₅

Склад	Li ₈ B _{194,92} (LiB ₂₅)
Структурний тип	власний
Просторова група	$P4_12_12$
Символ Пірсона	$tP204$
Молярна маса, г/моль	2162,62
Параметри елементарної комірки, Å, Å ³	$a = 10,1880(7)$, $c = 14,469(1)$, $V = 1501,82(2)$
Розрахована густина, г/см ³	2,380
$F(000)$	994
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	0,087
Режим сканування	ω
Інтервал кутів θ , °	3,6–32,9
$F(000)$	75
Інтервали hkl	$h = -13 \rightarrow 13$, $k = -13 \rightarrow 13$, $l = -18 \rightarrow 18$
Загальна кількість відбиттів	6884
Відбиття з $I > 2\sigma(I)$	1533
Добротність (на F^2)	0,85
Кінцеві фактори ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,034$, $wR_2 = 0,087$
Найбільший пік / яма, (e Å ⁻³)	0,16 / - 0,04

Таблиця 3.13 Координати атомів та їх позиції у правильній системі точок
для сполуки LiB₂₅

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	U_{iso}^*/U_{eq}
B1	8b	0,0294(3)	0,1061(3)	0,3275(2)	0,0460(7)
B2	8b	0,0318(3)	0,2088(3)	0,0770(2)	0,0472(7)
B3	8b	0,0361(3)	0,3871(3)	0,0922(2)	0,0468(7)
B4	8b	0,0374(4)	0,1300(4)	0,4568(2)	0,0529(8)
B5	8b	0,0379(3)	0,2646(3)	0,2812(2)	0,0469(7)
B6	8b	0,0439(2)	0,3090(2)	0,47824(14)	0,0200(4)
B7	8b	0,0439(3)	0,3826(3)	0,3692(2)	0,0453(7)
B8	8b	0,1232(3)	0,2392(3)	0,3760(2)	0,0402(6)
B9	8b	0,1248(3)	0,3025(3)	0,1677(2)	0,0461(7)
B10	8b	0,1449(3)	0,0662(3)	0,2188(2)	0,0482(7)
B11	8b	0,1512(3)	0,4599(3)	0,0063(2)	0,0403(6)
B12	8b	0,1856(4)	0,4443(4)	0,1352(2)	0,0527(8)
B13	8b	0,2003(4)	0,1685(3)	0,1327(2)	0,0533(8)
B14	8b	0,2938(4)	0,3067(4)	0,1579(2)	0,0544(8)
B15	8b	0,2974(4)	0,2416(4)	0,3537(2)	0,0530(8)
B16	8b	0,3120(3)	0,4092(3)	0,0550(2)	0,0470(7)
B17	8b	0,3187(3)	0,0734(3)	0,0211(2)	0,0480(7)
B18	8b	0,3297(3)	0,2330(3)	0,0427(2)	0,0454(7)
B19	8b	0,3788(3)	0,4023(3)	0,3485(2)	0,0473(7)
B20	8b	0,3873(3)	0,3132(3)	0,44952(18)	0,0330(5)
B21	8b	0,3878(2)	0,1367(2)	0,43158(15)	0,0215(4)

Продовження таблиці 3.13

B22	8b	0,3938(5)	0,2784(5)	0,2577(4)	0,0882(15)
B23	8b	0,3956(4)	0,1145(3)	0,3065(2)	0,0517(8)
B24	4a	0,7594(2)	0,7594(2)	0	0,0273(7)
B25	4a	0,4625(4)	0,4625(4)	0	0,0524(11)
B26*	4a	0,1677(7)	0,1677(7)	0	0,084(3)
Li1	8b	0,0173(5)	0,4515(5)	0,2257(3)	0,473(2)

* частково занята позиція (0,73)

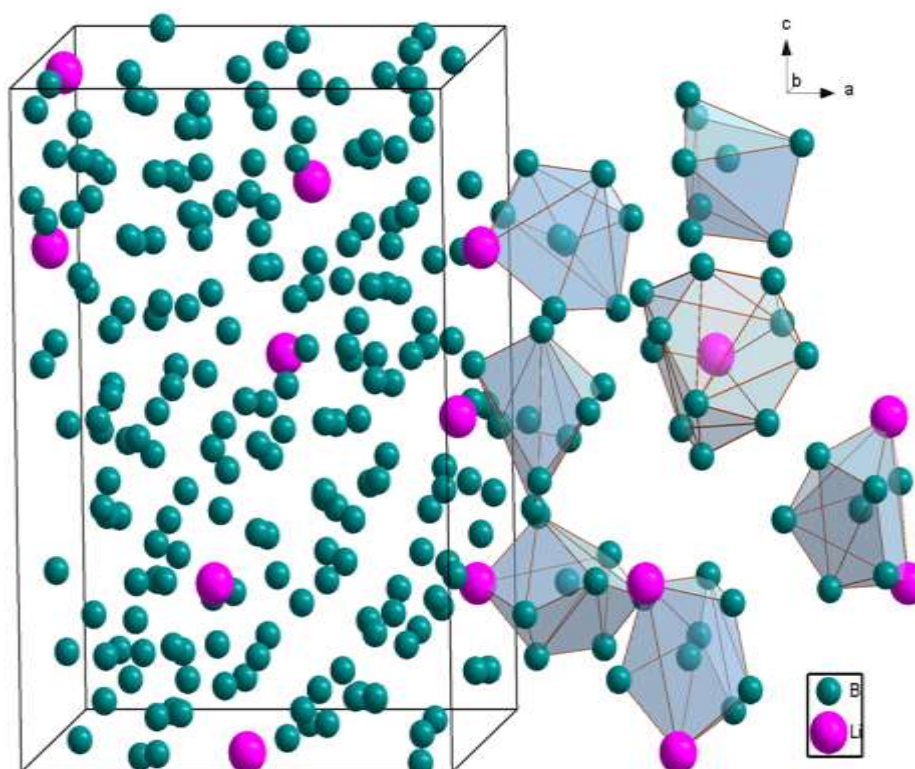


Рис. 3.13 Кристалічна структура сполуки LiB_{25} та координаційні поліедри для атомів літію та деяких атомів карбону

3.1.7 Кристалохімічний аналіз сполуки BC_3

Подвійна системи В–С більш точно була досліджена у багатих бором і вуглецем областях, де спостерігаємо утворення бінарних фаз B_{25}C та BC_3 . Комбіновані експериментальні дані, отримані різними методами: рентгенфазовим аналізом, електронною скануючою мікроскопією та скануючою диференційною

калориметрією засвідчили, що фаза $B_{25}C$ (СТ власний, ПГ $P4_2/nnt$, СП $tP68$, $a = 8,753(4) \text{ \AA}$, $c = 5,093(15) \text{ \AA}$) розкладається на B_4C та B (рисунок 3.14, *a*) при $1215 \text{ }^\circ\text{C}$, BC_3 розкладається на B_4C і C при $1235 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.14, *б*). Структура $B_{25}C$ – це сильно неупорядкована похідна модифікації бору з тетрагональною структурою, заміненіми атомами карбону в положенні $2b$.

Наявність невеликого максимуму на кривій ДСК спричинено за рахунок появи різних фаз, а дані скануючої електронної мікроскопії вказують на розкладання цієї фази $B_{25}C$ на дві – B_4C та B . Гексагональний борокарбід BC_3 ($g-BC_3$) при критичному тиску $P \geq 5 \text{ ГПа}$ легше перетворити на тетрагональну алмазоподібну структуру ($t-BC_3$, ПГ – $P-42m$) [125], для якої надпровідність з $T_c = -253,15 \text{ }^\circ\text{C}$ при 5 ГПа , зменшується до $-255,65 \text{ }^\circ\text{C}$ при 10 ГПа . Оновлена діаграма стану системи $B-C$ представлена на рисунку 3.15 [120].

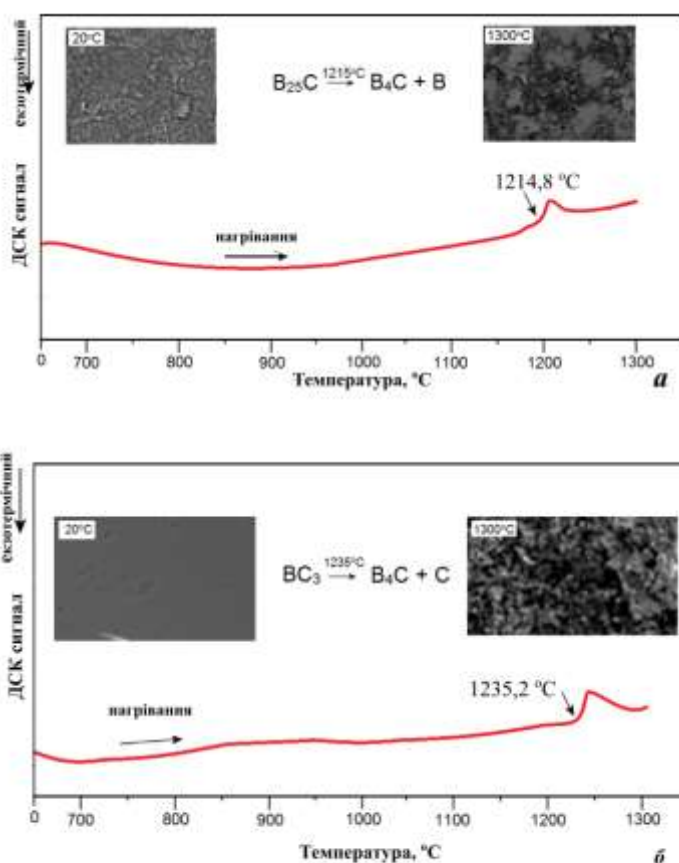


Рис. 3.14 ДСК, СЕМ аналізи для BC_3 (*a*) і $B_{25}C$ (*б*) [120]

Дифрактограми бінарної фази BC_3 і графіту виглядають схожими, але з відносним зсувом рефлексів BC_3 , особливо $00l$, що вказує на подовження гексагональної комірки вздовж осі c (рисунок 3.16).

Це вказує на заміщення атомів карбону на атоми бору під час утворення бінарної фази, а також це підтверджується результатами мікросондового аналізу, який дає співвідношення атомів бору та карбону 1:3.

Кристалічна структура гексагональної графітоподібної бінарної фази BC_3 уточнена за даними рентгеноструктурного аналізу методом Рітвельда, за допомогою пакету програм FullProf.

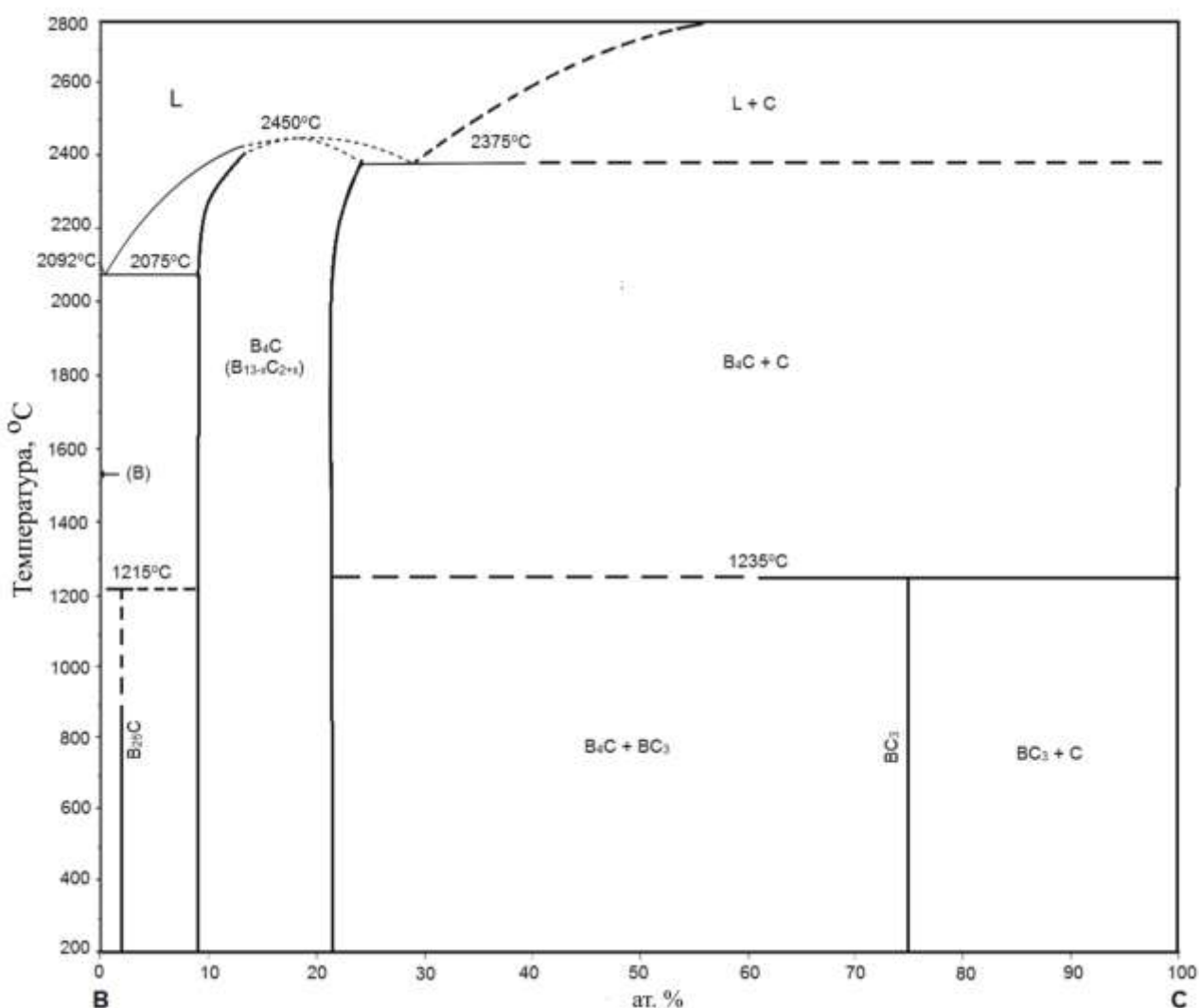


Рис. 3.15 Подвійна діаграма стану системи В–С за даними праці [120]

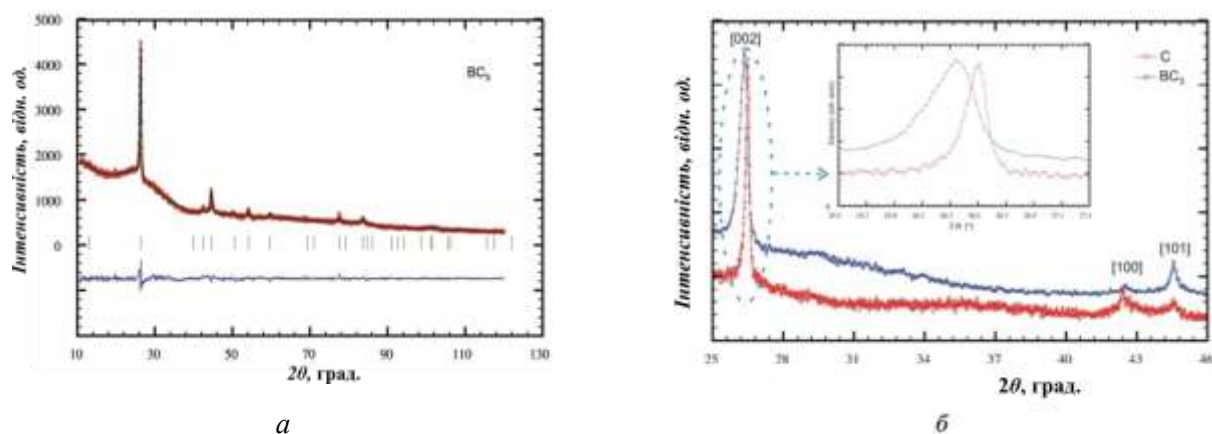


Рис. 3.16 Спостережувана (червоні кружечки), розрахована (чорна лінія) та різницева (нижня синя лінія) дифрактограма VC_3 . Вертикальні смуги вказують положення брегівських відбиттів (а). Дифрактограми VC_3 та графіту (Stoe Stadi-P, $Cu K\alpha$ випромінювання). Збільшення кутового діапазону $25,5 < 2\theta < 27,3^\circ$ показує зміщення рефлексу 002 VC_3 відносно графіту (б) [120].

Найкраще узгодження між спостережуваною та розрахованою дифрактограмами було досягнуто за допомогою впорядкованої моделі структури VC_3 .

Результати уточнення структури сполуки VC_3 наведені в таблиці 3.14. Координати та параметри ізотропного зміщення атомів для VC_3 подано в таблиці 3.15.

Кристалічна структура VC_3 представляє гексагональні графенові вуглецеві сітки та гетерографенові сітки В/С, які чергуються послідовно вздовж осі z .

Таблиця 3.14 Результати кристалографічного уточнення структури сполуки VC_3 [120]

Номінальний склад, ат. %	$B_{25}C_{75}$
Уточнений склад сплаву, ат. %	$B_{23,8}C_{76,2}$
Структурний тип	власний
Просторова група	$P-6m2$
Символ Пірсона	$hP4$

Продовження таблиці 3.14

Параметри елементарної комірки, $\text{\AA}, \text{\AA}^3$	$a = 2,4588(4),$ $c = 6,770(2),$ $V = 35,45(1)$
Розрахована густина, г/см^3	2,194
Загальна кількість відбиттів	3615
Відбиття з $I > 2\sigma(I)$	26
Фактори розбіжності	$R_B = 0,089, R_F = 0,1260, R_p = 0,0283$ $wR_p = 0,0371$

Таблиця 3.15 Координати та параметри ізотропного зміщення атомів для BC_3

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{iso}, \text{\AA}^2$
C1	1a	0	0	0	0,0155(4)
C2	1e	2/3	1/3	0	0,0171(7)
C3	1d	1/3	2/3	1/2	0,0140(5)
B	1b	0	0	1/2	0,0137(8)

Варто відзначити, що для сполук системи Li–B–C з вмістом вуглецю більш ніж 33,3 ат. % характерна наявність графітових або гетерографічних сіток (рисунки 3.17), між якими можна включати атоми літію. Ця структурна особливість сполук дає основу для детального вивчення можливості їх використання як електродів в літій-іонних батареях.

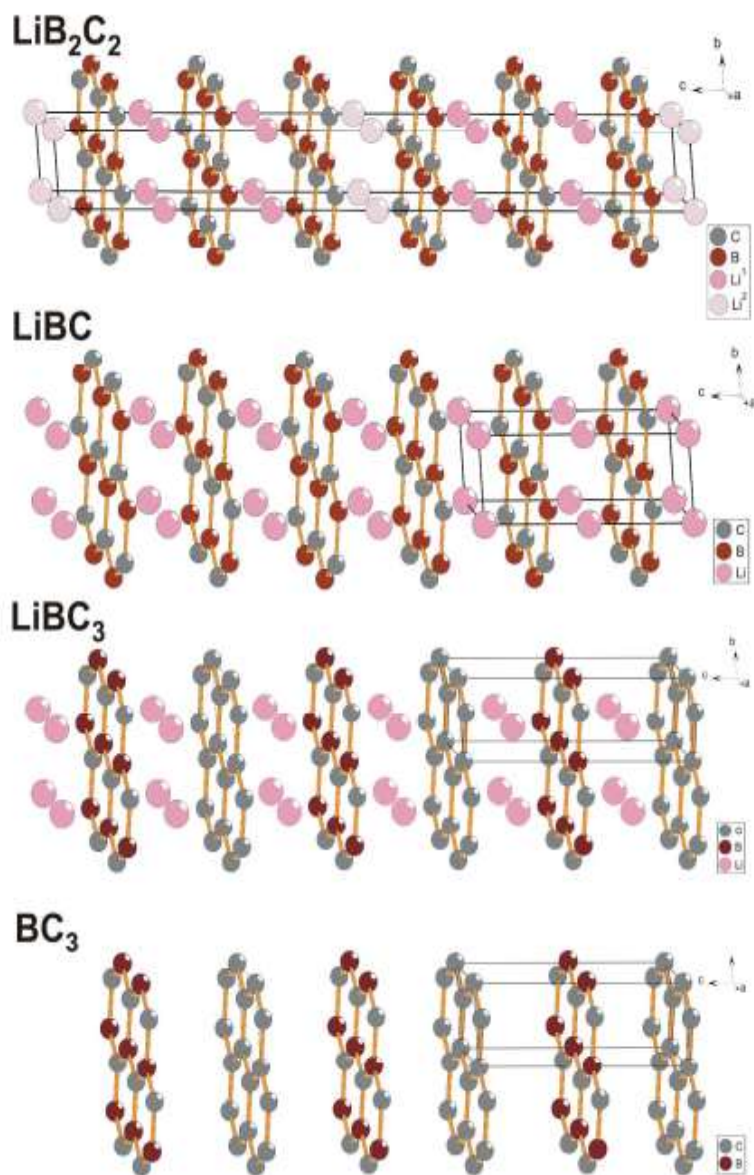


Рис. 3.17 Укладка графітових та гетерографенових сіток в бінарній BC_3 і тернарних фазах системи Li–B–C [118]

3.2 Система Li–Al–C

3.2.1 Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук

Потрійну систему Li–Al–C досліджено на підставі аналізу дифрактограм трьохкомпонентних та двохкомпонентних сплавів і побудовано частковий ізотермічний переріз діаграми стану при 400 °C (рисунок 3.18). Частина зразків була синтезована індукційним методом сплавлення. Виготовлені таблетки в атмосфері очищеного аргону поміщали всередину танталового тигля. Реакцію між компонентами проводили в індукційній печі при 1200 °C, після чого зразки

піддавалась швидкому охолодженню до кімнатної температури з подальшим відпалюванням в кварцових ампулах та гартуванням у холодній воді. Також проводився синтез окремих зразків методом електродугової плавки. Дифрактограми зразків були зняті в «швидкому» режимі, адже утворюються оксиди літію, тому рівноваги на перерізі наведені пунктирною лінією.

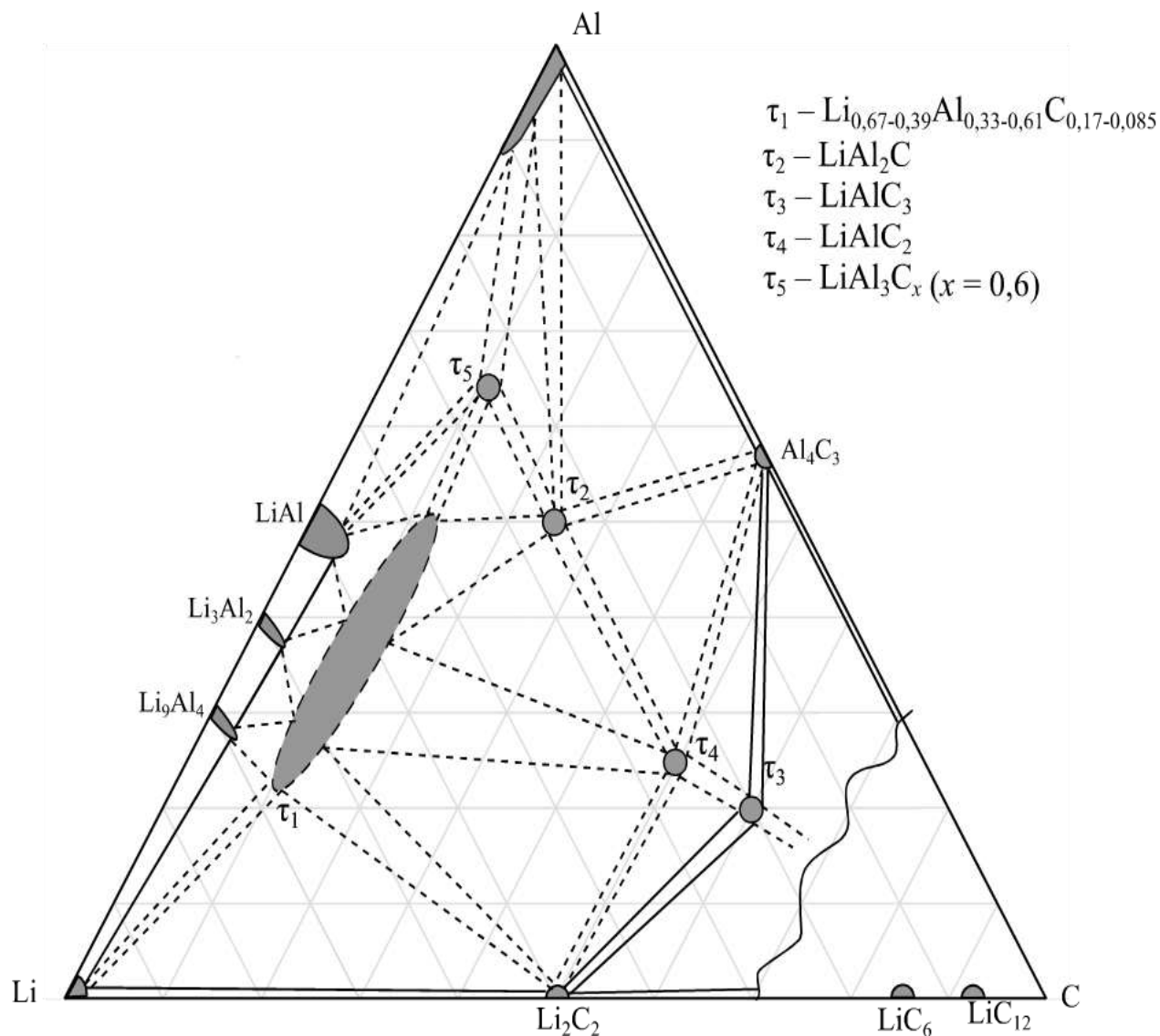


Рис. 3.18 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Al–C при 400 °C

Варто зазначити, що в системі утворюються дві невідомі сполуки $\tau_2 - \text{LiAl}_2\text{C}$ та $\tau_4 - \text{LiAlC}_2$ ймовірного сталого складу. Дані про нові тернарні сполуки приведені в таблиці 3.16.

Таблиця 3.16 Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\tau_1 - \text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$	NaCl	<i>Fm-3m</i>	<i>cF24</i>	4,4541(5)	—	—
$\tau_2 - \text{LiAl}_2\text{C}$...					
$\tau_3 - \text{LiAlC}_3$	CaTiO ₃	<i>Pm-3m</i>	<i>cP5</i>	4,050(1)	—	—
$\tau_4 - \text{LiAlC}_2$...					
$\tau_5 - \text{LiAl}_3\text{C}_x$	CaTiO ₃	<i>Pm-3m</i>	<i>cP5</i>	4,3680(1)	—	—

3.2.2 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$

Встановлено існування тернарної сполуки $\text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$ (τ_1). Методом Рітвельда уточнено її кристалічну структуру (СТ NaCl, СП *cF24*, ПГ *Fm-3m*, $a = 4,4541(5)$ Å).

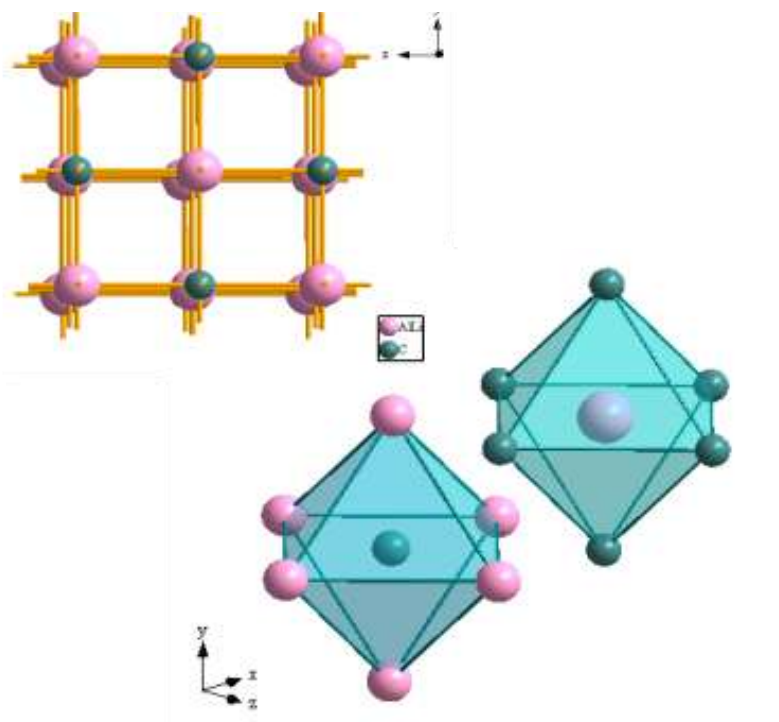


Рис. 3.19 Проекція структури $\text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$ та координаційні многогранники атомів

Координаційними многогранниками для атомів С та статистичної суміші (Li,Al) у цій сполуці є октаедри (рисунок 3.19). Координаційні числа відповідно дорівнюють 6 для С та 6 для (Li, Al).

Уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$ проведено методом порошку за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{39}\text{Al}_{38}\text{C}_{23}$ на дифрактометрі STOE STADI P (Mo K_α – випромінювання, $6^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в одній точці 10 с). Окрім основної фази сплав $\text{Li}_{39}\text{Al}_{38}\text{C}_{23}$ містив незначну домішку іншої фази, на що вказують додаткові піки малої інтенсивності. Остаточно структура фази була уточнена до $R_F = 8,27\%$. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу сплав $\text{Li}_{39}\text{Al}_{38}\text{C}_{23}$ наведені на рис. 3.20.

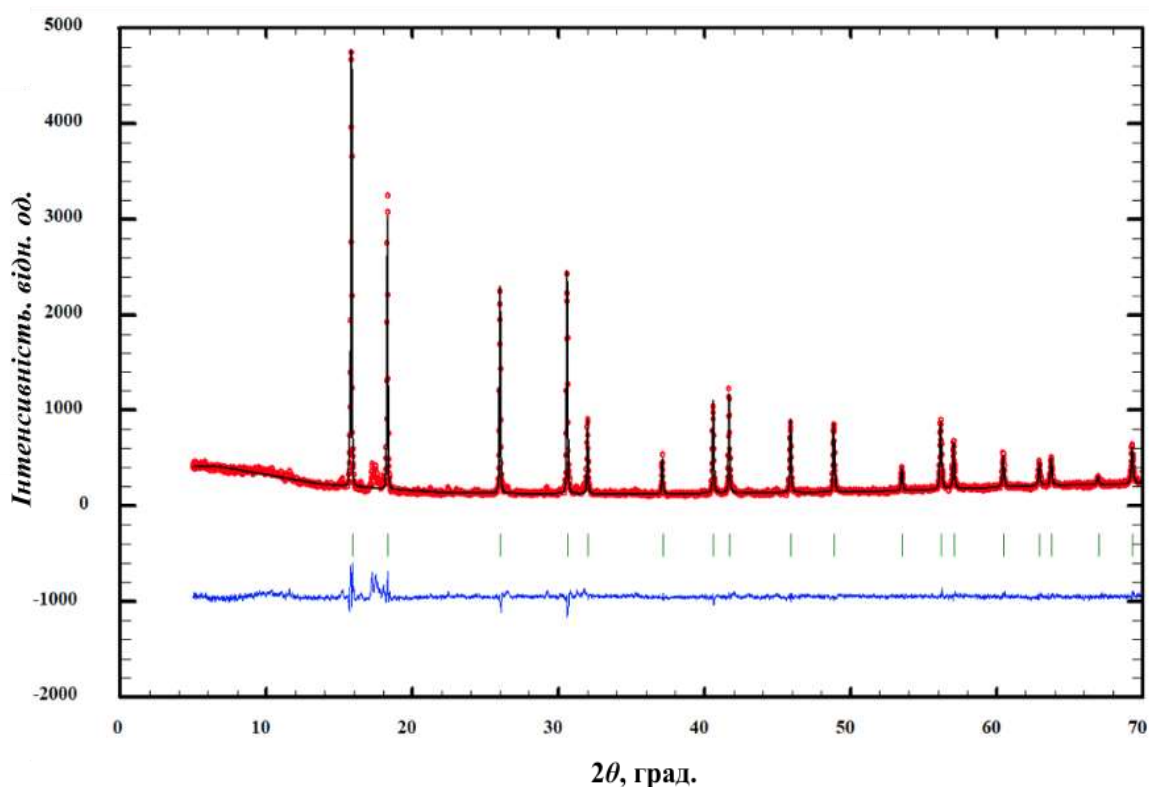


Рис. 3.20 Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу $\text{Li}_{39}\text{Al}_{38}\text{C}_{23}$

3.2.3 Кристалічна структура сполук LiAl_3C_x та LiAlC_3

Встановлено існування тернарної сполуки LiAl_3C_x (рисунок 3.21), для якої з автоматичного індексування приписано можливу кристалічну структуру (СТ CaTiO_3 , ПГ $Pm-3m$, $a = 4,003(2) \text{ \AA}$, $V = 64,13 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$) [126]. Найбільшу кількість очікуваної фази LiAl_3C_x містив сплав складу $\text{Li}_{25}\text{Al}_{65}\text{C}_{15}$, який і використали для аналізу. Оскільки карбон подібний за властивостями до бору, тому припускаємо що й модель сполуки буде аналогічна LiAl_3B_x ($x = 0,6$, заповнення октаєдрів є лише на 60 %) [127]. Координати атомів для сполуки LiAl_3C_x наведені в таблиці 3.17.

Аналогічна кристалічна структура простежується для сполуки LiAlC_3 (СТ CaTiO_3 , ПГ $Pm-3m$, $a = 4,050(1) \text{ \AA}$, $V = 66,43 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$).

Таблиця 3.17 Координати атомів сполуки LiAl_3C_x

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$
Al	$3c$		0	1/2	1/2	1,1(3)
Li	$1a$		0	0	0	1,8(5)
C	$1b$	0,6	1/2	1/2	1/2	1,4(4)

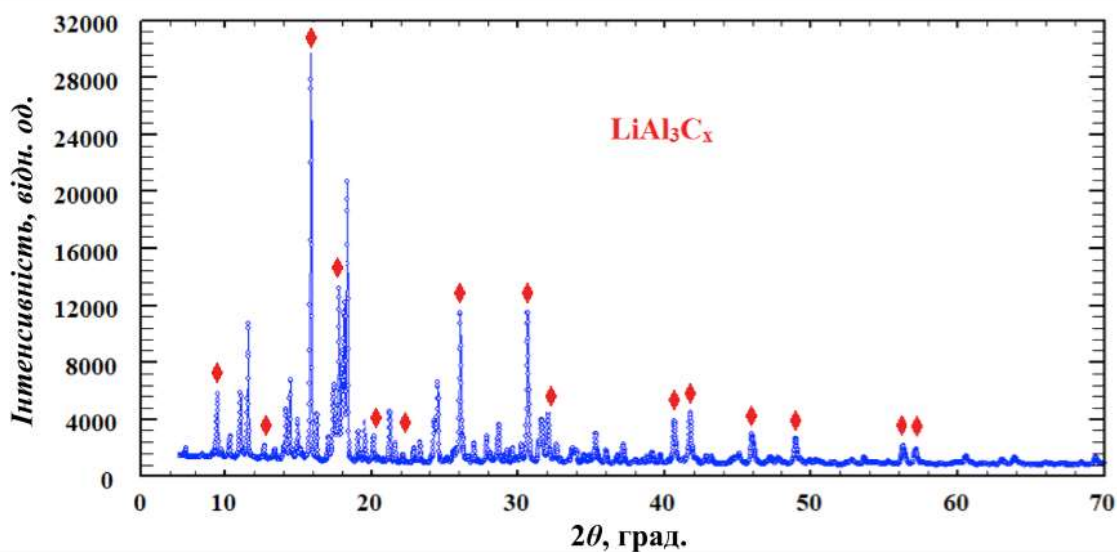


Рис. 3.21 Дифрактограма зразку складу в якому переважають піки, що належать сполуці LiAl_3C_x (піки зазначені червоними ромбами)

Виходячи з даних отриманих на зображеннях СЕМ (рисунок 3.22) сплав складу $\text{Li}_{25}\text{Al}_{65}\text{C}_{15}$ є двофазним. Перша фаза LiAl_3C_x . Так як зразок активно окиснюється і гідролізує, в кінцевому результаті на дифрактограмі присутні піки алюмінію.

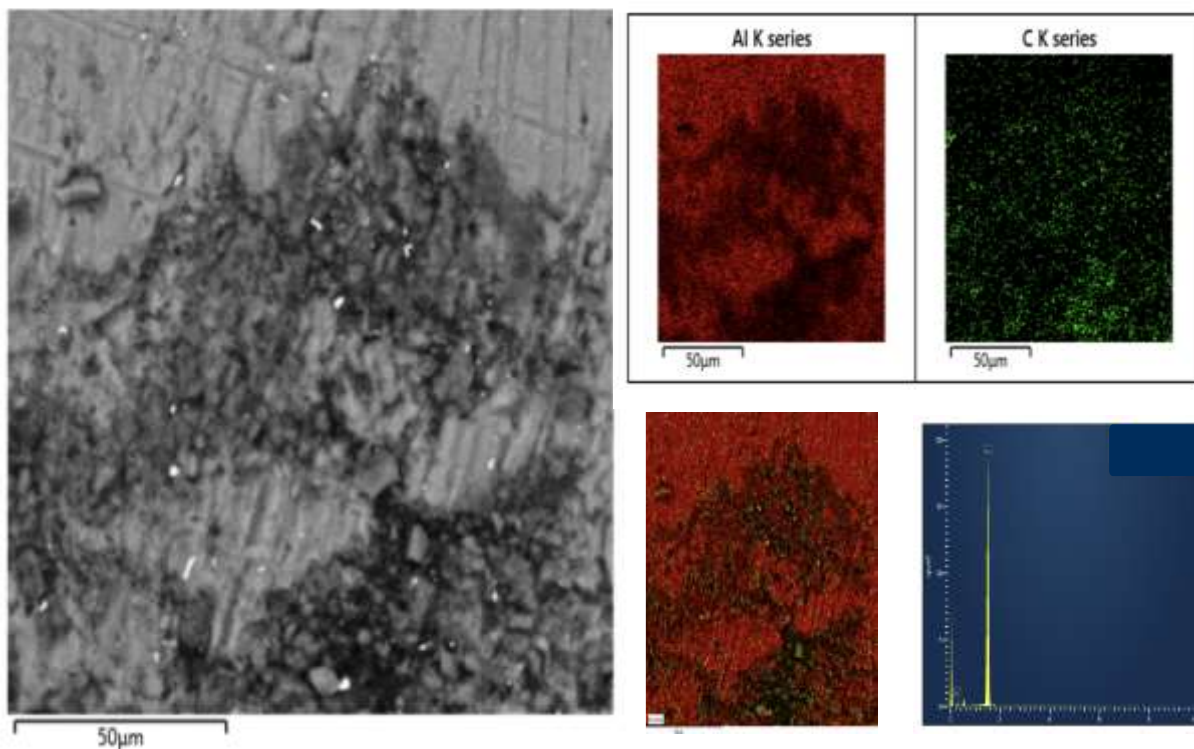


Рис. 3.22 СЕМ-зображення, елементарний розподіл атомів алюмінію, карбону та ЕДРС-спектр для сплаву складу $\text{Li}_{25}\text{Al}_{65}\text{C}_{15}$

3.3 Система Li–Al–В

3.3.1 Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук

Потрійну систему Li–Al–В досліджено на підставі аналізу дифрактограм трикомпонентних та двокомпонентних сплавів, а також побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 400 °С (рисунок 3.23). Зразки були синтезовані двома методами: електродугове та індукційне сплавлення. Дифрактограми зразків були зняті в «швидкому» режимі, адже утворюються оксиди літію, тому рівноваги на перерізі наведені пунктирною лінією.

У системі встановлено існування трьох нових тернарних сполук, а також підтверджено існування уже відомої сполуки LiAlB_{14} [95], кристалографічні дані для яких представлено в таблиці 3.18.

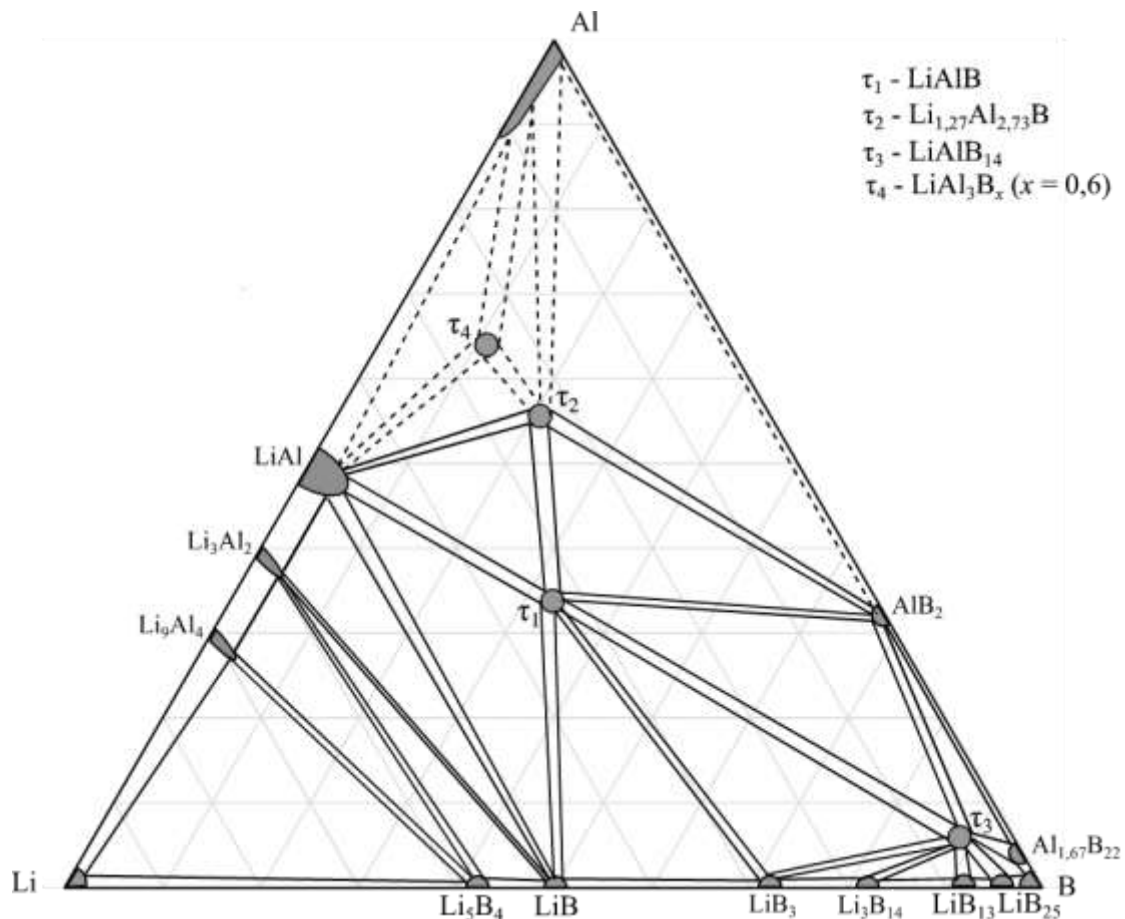


Рис. 3.23 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$

Таблиця 3.18 Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
τ_1 - LiAlB	BaLiSi	<i>P-6m2</i>	<i>hP12</i>	3,0703(2)	—	3,2848(3)
τ_2 - $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$	Fe_4N	<i>Pm-3m</i>	<i>cP5</i>	4,049(1)	—	—
τ_3 - LiAlB_{14}	LiAlB_{14}	<i>Imma</i>	<i>oI164</i>	5,846(1)	8,149(2)	10,355(4)
τ_4 - LiAl_3B_x	CaTiO_3	<i>Pm-3m</i>	<i>cP5</i>	4,042(1)	—	—

3.3.2 Кристалічна структура сполуки LiAlB

Встановлено існування тернарної сполуки LiAlB, для якої методом Рітвельда уточнено кристалічну структуру (СТ BaLiSi, СП $hP12$, ПГ $P-6m$, $a = 3,0703(2) \text{ \AA}$, $c = 3,2848(3) \text{ \AA}$).

Уточнення кристалічної структури сполуки LiAlB проведено методом порошку за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{33,3}\text{Al}_{33,3}\text{B}_{33,3}$ на дифрактометрі STOE STADI P (Мо K_α – випромінювання, $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в одній точці 10 с), координати атомів подані в таблиці 3.19. Окрім основної фази сплав $\text{Li}_{33,3}\text{Al}_{33,3}\text{B}_{33,3}$ містив домішки інших фази (LiAl, Al), на що вказують додаткові піки малої інтенсивності. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу $\text{Li}_{33,3}\text{Al}_{33,3}\text{B}_{33,3}$ наведені на рисунку 3.24.

Таблиця 3.19 Координати атомів у структурі сполуки LiAlB

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$
Al	$1d$	$1/3$	$2/3$	$1/2$	$0,9(2)$
Li	$1e$	$2/3$	$1/3$	0	$1,7(5)$
B	$1a$	0	0	0	$1,2(3)$

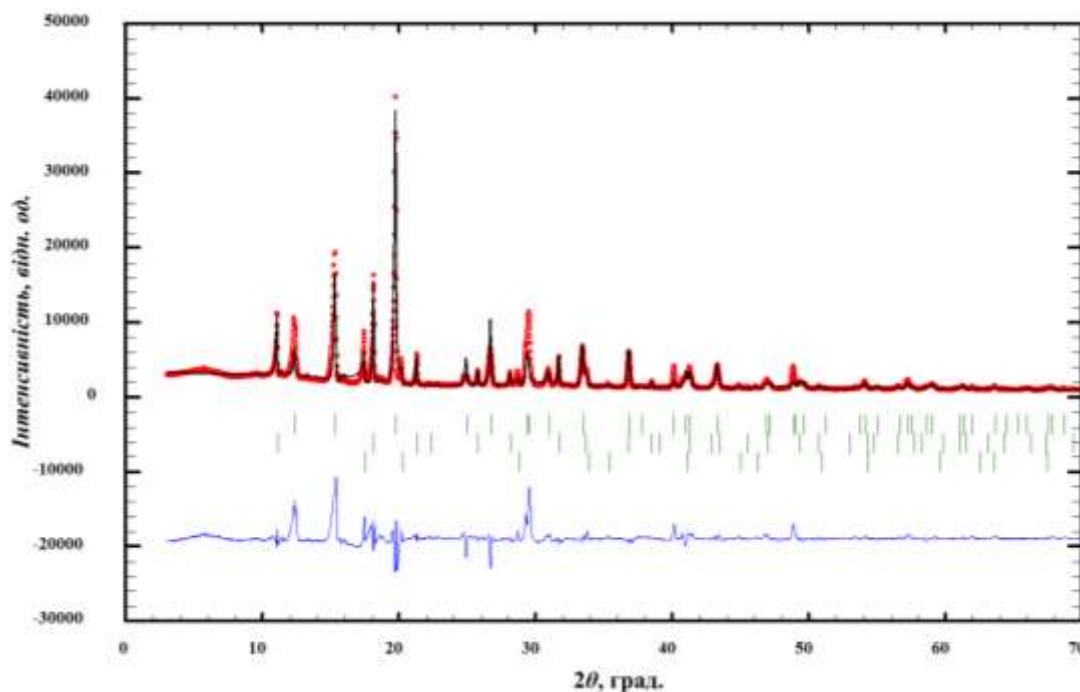


Рис. 3.24 Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу $\text{Li}_{33,3}\text{Al}_{33,3}\text{V}_{33,3}$

Координати положення атомів для сполуки наведені в таблиці 3.19. Координаційними многогранниками для атома Al – гексагональна призма, для Li та V – тригональна призма з трьома додатковими атомами (рисунок 3.25). Координаційні числа відповідно дорівнюють 12 для Al та 9 для Li і V.

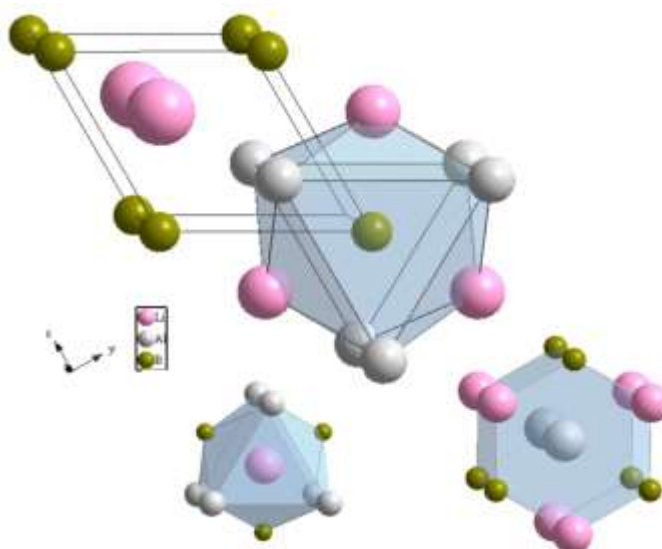


Рис. 3.25 Проекція структури LiAlV та координаційні многогранники атомів

3.3.3 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$

Встановлення існування тернарної сполуки $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$ (СТ Fe_4N , СП $cP5$, ПГ $Pm-3m$, $a = 4,049(1) \text{ \AA}$). Уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$ проведено методом порошку за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{25}\text{Al}_{50}\text{B}_{25}$ (дифрактометр STOE STADI P, $\text{Mo } K_\alpha$ – випромінювання, $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в одній точці 10 с). Окрім основної фази сплав $\text{Li}_{25}\text{Al}_{50}\text{B}_{25}$ містив домішки інших фази (LiAl), на що вказують додаткові піки великої інтенсивності. Остаточно структура фаз уточнена до $R_B = 10,2$, $R_F = 8,4 \%$ для $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу $\text{Li}_{25}\text{Al}_{50}\text{B}_{25}$ наведені на рисунку 3.26.

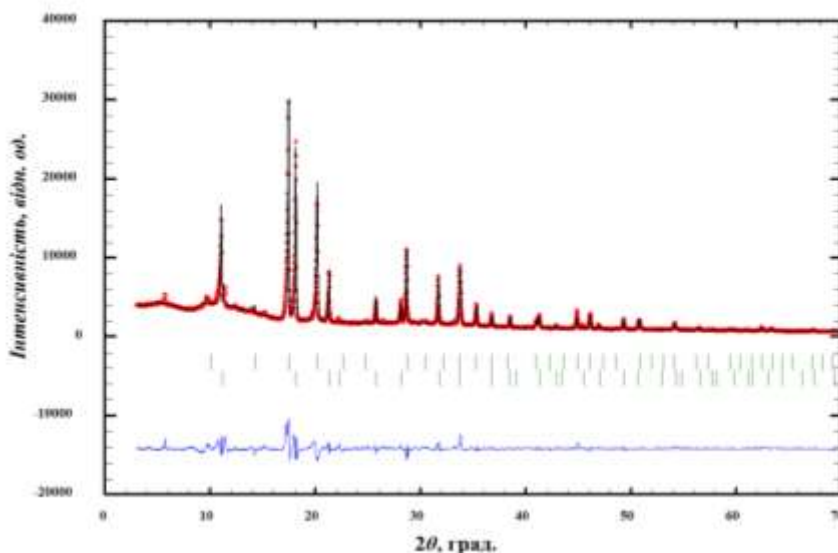


Рис. 3.26 Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразку складу $\text{Li}_{25}\text{Al}_{50}\text{B}_{25}$ ($\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$)

3.3.4 Кристалічна структура сполуки LiAl_3B_x

За допомогою методів рентгенівської дифракції, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вперше досліджено новий інтерметалід LiAl_3B_x , $x = 0,6$ (СТ CaTiO_3 , ПГ $Pm-3m$, $a = 4,042(1) \text{ \AA}$, $V = 68,90 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$). За допомогою програми PowderCell провели фазовий аналіз зразку складу $\text{Li}_{20}\text{Al}_{60}\text{B}_{20}$. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [127].

Дифрактограма зразку складу сплаву $\text{Li}_{20}\text{Al}_{60}\text{B}_{20}$ представлена на рисунку 3.27. Модель структури приведено у таблиці 3.20.

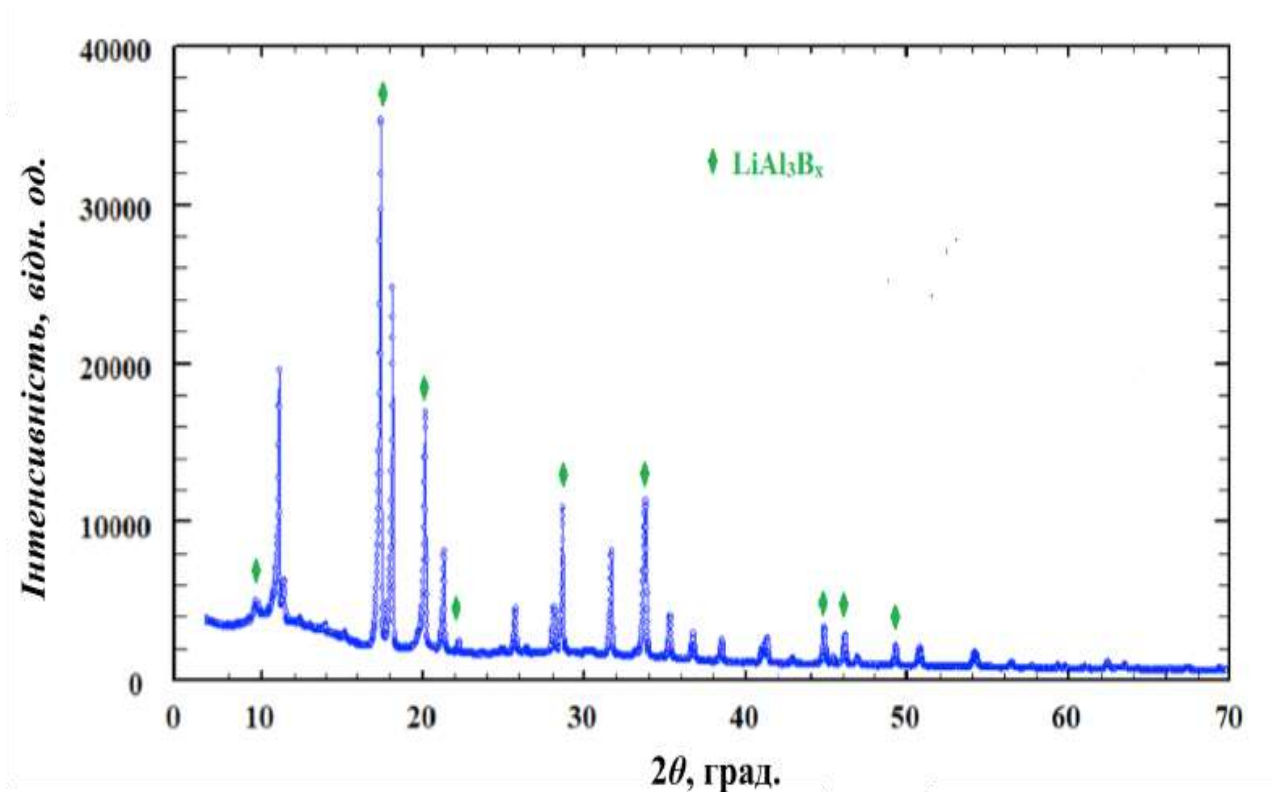


Рис. 3.27 Дифрактограма зразку складу $\text{Li}_{20}\text{Al}_{60}\text{B}_{20}$
(фаза LiAl_3B_x зазначена зеленим)

Таблиця 3.20 Координати атомів сполуки LiAl_3B_x

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Al/Li	$3c$	0,91/0,09	0	1/2	1/2	1,8(4)
Li	$1a$	1	0	0	0	1,8(4)
B	$1b$	0,6	1/2	1/2	1/2	1,5(3)

3.4 Система Li–Si–B

Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Li–Si–B не досліджувалися. Синтезовано лише окремі сплави на предмет утворення тернарних сполук. Виявлено існування інтерметаліду $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$.

3.4.1 Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$

Кристалічна структура сполуки $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$ (рисунок 3.28) є надструктурою до бінарного інтерметаліду $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [128]. Кристалізується в ромбічній сингонії і містить 156 атомів в примітивній комірці (власний структурний тип, ПГ $Pnma$, СП $oP156$, $a = 8,5660(1) \text{ \AA}$, $b = 19,7060(1) \text{ \AA}$, $c = 14,2990(2) \text{ \AA}$, $Z = 8$). Запропоновані координати атомів для сполуки представлені в таблиці 3.21. Дифрактограма для сплаву $\text{Li}_{65,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{25}$ представлена на рисунку 3.29.

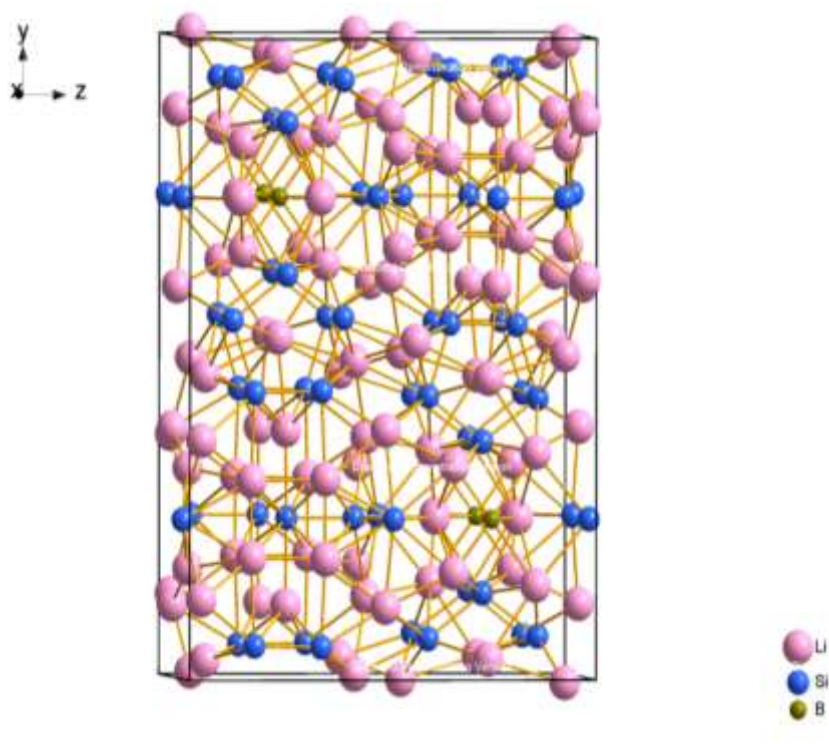


Рис. 3.28 Проекція структури $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$ на площині yz

Таблиця 3.21 Координати атомів сполуки $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$
B	$4c$	0,4000	$3/4$	$3/4$	1,6(3)
Li1	$8d$	0,1221	0,1662	0,6590	1,4(1)
Li2	$8d$	0,3712	0,0278	0,0650	1,4(1)
Li3	$8d$	0,3701	0,1134	0,2640	1,4(1)
Li4	$8d$	0,3677	0,0055	0,4331	1,4(1)
Li5	$8d$	0,3735	0,6464	0,3606	1,4(1)

Продовження таблиці 3.21

Li6	8d	0,3717	0,5312	0,2444	1,4(1)
Li7	8d	0,3614	0,1718	0,0225	1,4(1)
Li8	8d	0,1383	0,1899	0,1616	1,4(1)
Li9	8d	0,1088	0,1875	0,3417	1,4(1)
Li10	8d	0,1594	0,1120	0,4935	1,4(1)
Li11	8d	0,0073	0,1255	0,0287	1,4(1)
Li12	4c	0,3369	1/4	0,8328	1,2(2)
Li13	4c	0,3848	1/4	0,6321	1,2(2)
Si1	8d	0,1252	0,6317	0,2484	0,9(1)
Si2	8d	0,1092	0,5645	0,3853	0,9(1)
Si3	8d	0,1187	0,0503	0,3331	0,9(1)
Si4	8d	0,1204	0,0525	0,1685	0,9(1)
Si5	8d	0,1309	0,5608	0,1147	0,9(1)
Si6	4c	0,3670	1/4	0,4311	0,8(2)
Si7	4c	0,3722	1/4	0,2661	0,8(2)
Si8	4c	0,1237	1/4	0,5113	0,8(2)
Si9	4c	0,6136	1/4	0,5094	0,8(2)

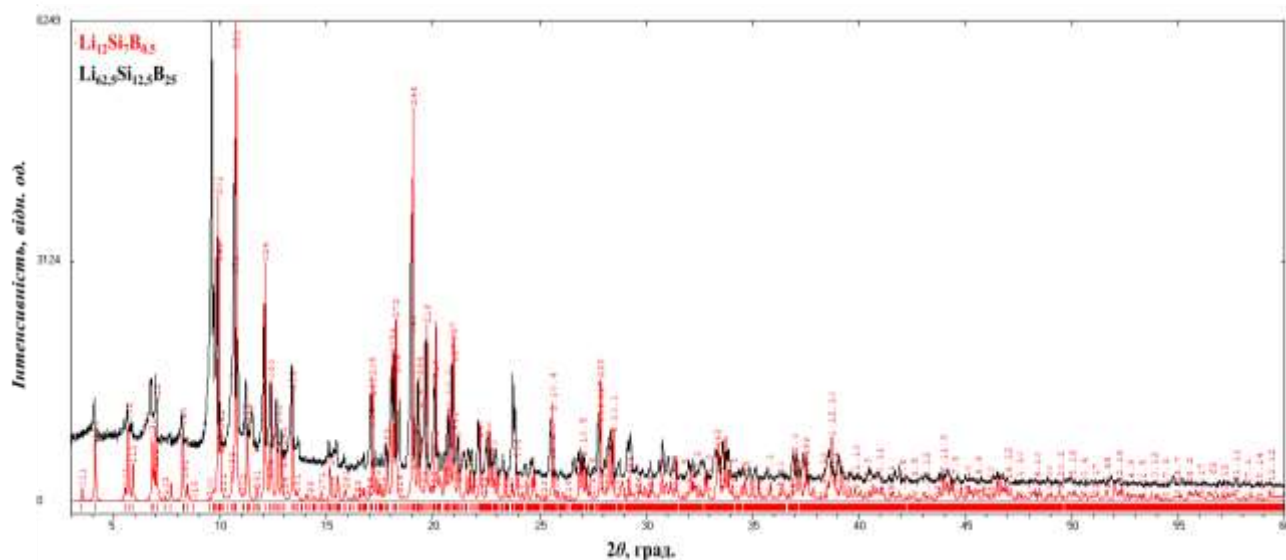


Рис. 3.29 Дифрактограма зразку складу $\text{Li}_{65,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{25}$
(фаза $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$ зазначена червоним)

РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ

4.1 Електрохімічне делітування бінарних сполук системи Li–Al

Ми виконали електрохімічне делітування бінарних сполук. Зазначимо, що електрод на основі бінарної сполуки LiAl характеризується теоретичною ємністю 993 мА·год/г, Li₃Al₂ – 1 490 мА·год/г, а фаза з найбільшим вмістом Li (Li₉Al₄) максимально може мати питому ємність 2 235 мА·год/г [129-132]. Порошкові дифрактограми сплавів складу Li₅₀Al₅₀, Li₆₀Al₄₀, Li₆₉Al₃₁ до та після електрохімічного делітування зображено на рисунку 4.1. Можемо спостерігати, що піки на дифрактограмах після проходження електрохімічних процесів зміщені до більших кутів, що свідчить про утворення фаз із меншими параметрами елементарної комірки. Це підтверджують результати рентгенівського фазового аналізу сплавів після делітування (таблиця 4.1).

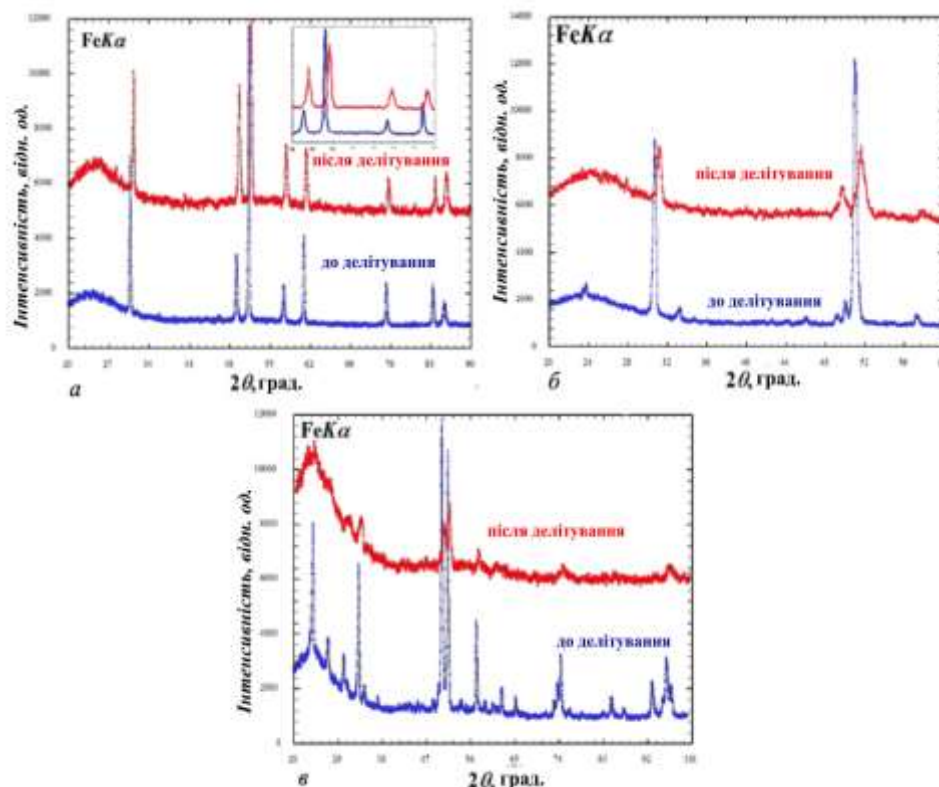


Рис. 4.1 Дифрактограми сплавів Li₅₀Al₅₀ (а), Li₆₀Al₄₀ (б), Li₆₉Al₃₁(в) до та після 50 циклів електрохімічних вимірювань

делітування/літування. У неодноразних зразках кількість очікуваної фази є набагато більшою, ніж побічних продуктів. Наявність побічних продуктів не має значного впливу на електрохімічне дослідження основних фаз. Максимальне зменшення об'єму комірки простежувалось для електрода на основі LiAl (-2,09 %) за деінтеркаляції 0,16 атомів літію на формульну одиницю. Це і є передумовою використання матеріалу на основі цієї фази як комерційного електрода, а також підвищеного інтересу до нього науковців [133].

За збільшення вмісту літію в електроді зростає час розряду та його кількість під час розряду, однак процеси розряду відбуваються менш стабільно. Це можна простежити під час аналізу електродів складу $\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$, $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$. Важливими процесами є активація поверхні зерен, зокрема їхньої площі поверхні. Це проявляється у численних зламах на кривих заряджання-розряджання. Для бінарного інтерметаліду Li_3Al_2 зменшення об'єму становить -1,83 %. Кількість мобільного літію для двокомпонентного сплаву $\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$ становить 0,52 Li/ф.о. [133].

Прототип ХДЕЕ з електродом на основі $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$ показав велике значення мобільності літію і вищий потенціал делітування (1,7–0,6 В). Сплав містить невелику кількість фази на основі Li_3Al_2 , про що свідчать плато на кривих залежності розряджання/заряджання. Для ХДЕЕ з електродом на основі двокомпонентного сплаву значення електрохімічно активного літію сягає 1,6 Li/ф.о. (12,5 ат. % Li). Розрядні/зарядні характеристики електродів на основі сплавів із найбільшим вмістом літію наведено на рисунку 4.2 (а-д).

Для зразків із найбільшим вмістом літію простежували процеси мікрокристалізації нових проміжних фаз чи інтерфаз на поверхні зерен електрода, що можливо пов'язано з активністю поверхні сплаву. Ймовірно, відбувається пасивація електрода інтерфазою (плівка чи мікрозерна проміжної сполуки), яка під час пропускання електричного струму усувається з поверхні.

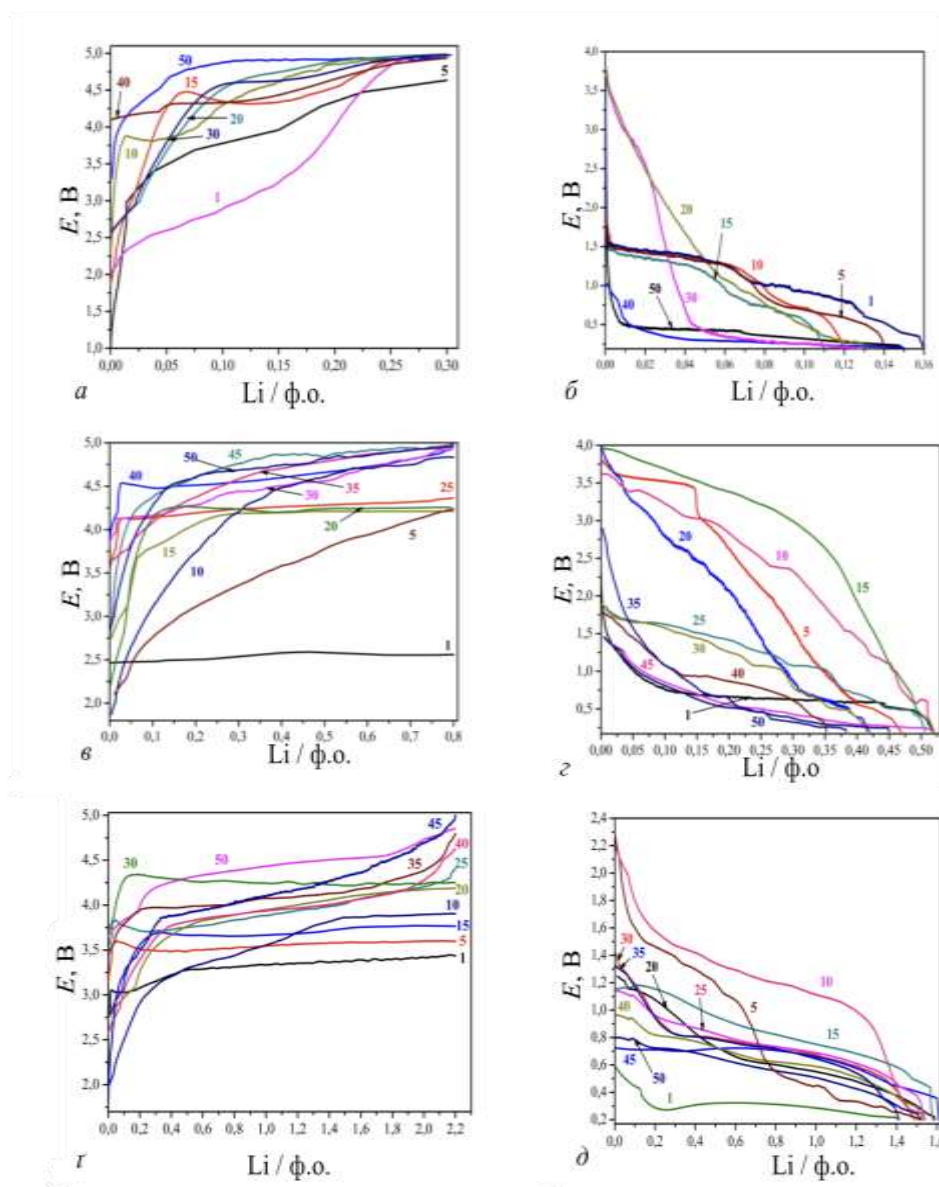


Рис. 4.2 Вибрані цикли розрядження/зарядження для прототипів ХДЕЕ з електродами на основі сплавів $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$ (а, б), $\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$ (в, з), $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$ (г, д)

4.2 Електрохімічне делітування тернарних фаз системи Li–Al–B

У результаті дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Li–Al–B, виявлено розчинність бору в бінарних інтерметалідах системи Li–Al. Для вивчення електрохімічних властивостей та впливу бору на мобільність літію у електродах були обрані сплави системи Li–Al–B, що містили фази LiAl і $\text{LiAl}_{1-y}\text{By}$, $y = 0,10$ (СТ NaTl, ПГ *Fd-3m*), Li_3Al_2 і $\text{Li}_3\text{Al}_{2-y}\text{By}$ $y = 0,25$ (власний СТ, ПГ *R-3m*), Li_9Al_4 та $\text{Li}_9\text{Al}_{4-y}\text{By}$, $y = 0,65$ (власний СТ, ПГ *C2/m*) (таблиця 4.2) [133].

На рисунку 4.3 представлено СЕМ-зображення (BSE-детектор) електрода на основі $\text{Li}_{50}\text{Al}_{45}\text{B}_5$, елементний розподіл атомів алюмінію і бору та ЕДРС-спектр. Номінальний склад зразка $\text{Li}_{50}\text{Al}_{45}\text{B}_5$ для якого інтегральне співвідношення $\text{Al/B} = 8,9:1$, де темна фаза – $\text{LiAl}_{1-x}\text{B}_x$ ($\text{Al/B} = 8,6:1$) та світла фаза – $\text{Al}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{B}_y$ ($\text{Al/B} = 9,3:1$) [133].

Таблиця 4.2 Рентгенівський фазовий аналіз сплавів до і після електрохімічного делітування

Склад зразків	Параметри елементарної комірки фаз		
	До делітування	Після делітування	$\Delta V/V$, %
$\text{Li}_{50}\text{Al}_{45}\text{B}_5$	$\text{LiAl}_{1-y}\text{B}_y, y = 0,10$ $a = 6,321(1) \text{ \AA}$, $V = 252,5(1) \text{ \AA}^3$	$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-y}\text{B}_y, y = 0,10$ $a = 6,292(1) \text{ \AA}$, $V = 249,1(1) \text{ \AA}^3$	-1,35
$\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$	$\text{Li}_3\text{Al}_{2-y}$ $a = 4,4625(4) \text{ \AA}$, $c = 14,115(2) \text{ \AA}$, $V = 243,43(5) \text{ \AA}^3$; ~ LiAl^*	$\text{Li}_{3-x}\text{Al}_{2-y}\text{B}_y$ $a = 4,4555(3) \text{ \AA}$, $c = 14,067(2) \text{ \AA}$, $V = 241,85(4) \text{ \AA}^3$; ~ LiAl^*	-0,65
$\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$	$\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$ $a = 18,843(2) \text{ \AA}$, $b = 4,4878(7) \text{ \AA}$, $c = 5,4042(9) \text{ \AA}$, $\beta = 105,45(2)^\circ$, $V = 440,49(9) \text{ \AA}^3$;	$\text{Li}_{9-x}\text{Al}_{4-y}\text{B}_y$ $a = 18,746(3) \text{ \AA}$, $b = 4,4585 \text{ \AA}$, $c = 5,397(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,97(2)^\circ$, $V = 433,71(9) \text{ \AA}^3$;	-1,54
	Li_3Al_2 $a = 4,4896(2) \text{ \AA}$, $c = 14,129(2) \text{ \AA}$, $V = 246,64(3) \text{ \AA}^3$	Li_3Al_2 $a = 4,4765(5) \text{ \AA}$, $c = 14,045(5) \text{ \AA}$, $V = 243,76(8) \text{ \AA}^3$; Невідома фаза (сліди)	-1,17

* Слідові кількості фази

Тверді розчини заміщення з незначною протяжністю (~5 ат. %) утворюються на основі бінарних фаз зі статистичною сумішшю атомів Al і В. Більші значення параметрів елементарних комірок прослідковуються для фаз з вмістом 3 ат. % В у сплавах, порівняно з фазами з 5 ат. % вмістом В.

Для трикомпонентних сплавів із вмістом 7 та 10 ат. % В параметри комірок практично незмінні, як і для сплавів з вмістом бору 5 ат. %. Це стало критерієм вибору 5 ат. % як граничної розчинності бору у бінарних сполуках LiAl , Li_3Al_2 та Li_9Al_4 . Порошкові дифрактограми цих сплавів до і після електрохімічного делітування зображено на рисунку 4.4 [133].

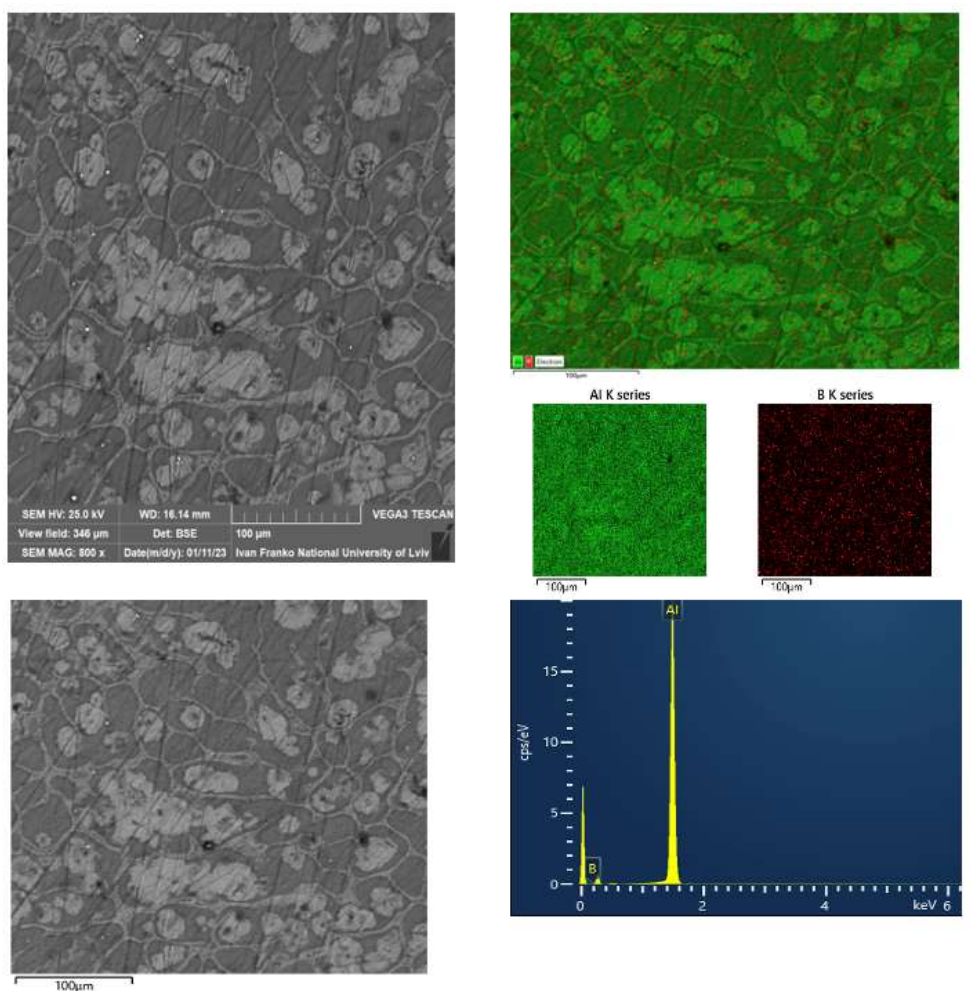


Рис. 4.3 СЕМ-зображення (BSE-детектор) електрода на основі $\text{Li}_{50}\text{Al}_{45}\text{B}_5$, елементний розподіл алюмінію та бору та ЕДРС-спектр

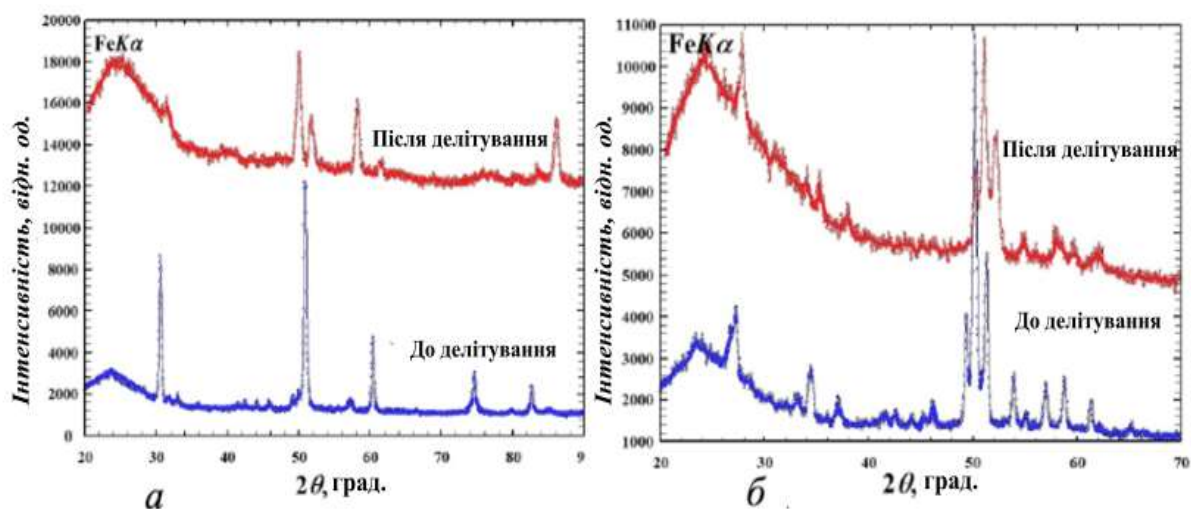


Рис. 4.4 Дифрактограми сплавів $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$ (а), $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$ (б) до та після 50 циклів електрохімічних вимірювань

Кількість деінтеркальованого літію в $\text{Li}_{50}\text{Al}_{45}\text{B}_5$ (0,18 Li/ф.о.) незначно збільшилась за рахунок легування бором, проте зменшення об'єму не є таким значним, як для бінарної сполуки (−1,35 %). Щодо потрійного сплаву складу $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$, то зменшення об'єму становить −0,65 %. Кількість мобільного літію для боровмісного сплаву дещо більша: 0,61 Li/ф.о (рис. 4.5, а-б) [133].

Велике значення мобільності літію і вищий потенціал делітування (1,7–0,6 В) показав прототип ХДЄЕ з електродами на основі зразка складу $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$. Про наявність невеликої кількості фази на основі Li_3Al_2 , свідчать два плато на кривих залежності розрядження/зарядження [133].

Для ХДЄЕ з електродом на основі боровмісного сплаву $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$ значення електрохімічно активного літію сягає 1,8 Li/ф.о. або 13,8 ат. % Li [134, 135]. Розрядні/зарядні характеристики електродів на основі сплавів із найбільшим вмістом літію наведені на рисунку 4.5 (в-г).

Процеси мікрокристалізації нових проміжних фаз чи інтерфаз на поверхні зерен електрода простежувались для зразків із найбільшим умістом літію, ймовірно, це пов'язано з активністю поверхні сплаву. Можна припустити, що відбувається пасивація електрода інтерфазою (плівка чи мікрозерна проміжної сполуки), яка усувається з поверхні під час пропускання електричного струму. Рисунок 4.6 наочно демонструє, як змінюється морфологія поверхні зерен та їхній

розмір після багаторазового циклювання. Трикомпонентні зразки з бромом обрані для зйомки на електронному мікроскопі, оскільки вони не є такими пластичними та краще подрібнювалися, порівняно з двокомпонентними сплавами. Для трикомпонентного зразка складу $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$ (зразок зі стехіометрією 3:2) розміри мікрокристалітів змінилися від переважно 1–1,5 мкм до делітування до 0,15–0,6 мкм після 50 циклів вимірювань (рисунок 4.5, *а, б*). Розмір частинок зерен є співмірним із наночастинками.

Для зразка складу $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$ (зразок зі стехіометрією 9:4) розміри мікрокристалітів змінилися від переважно 0,7–1,1 мкм до делітування до 0,08–0,5 мкм після 50 циклів вимірювань (рисунок 4.5, *в, з*) [133].

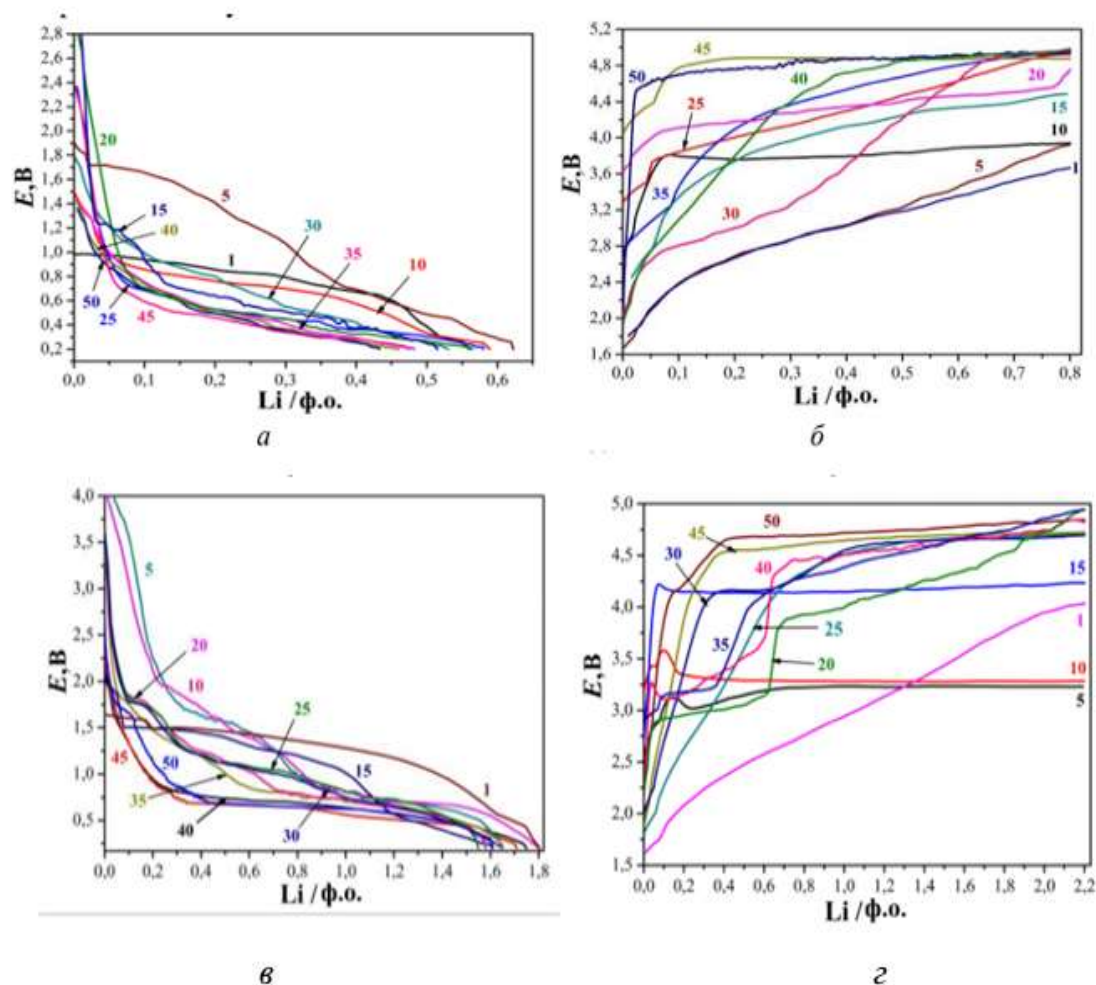


Рис. 4.5 Вибрані цикли розрядження/зарядження для прототипів ХДЕЕ з електродами на основі сплавів $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$ (*а, б*), $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$ (*в, з*)

При продовженні експерименту аморфізація електрода відбувається стрімкіше. Часто новоутворені зерна стають зародками проміжних фаз, сполук та тонких плівок як термодинамічно стабільних, так і метастабільних. Зі збільшенням тривалості експерименту (кількості циклів) помітно збільшується агрегація маленьких кристалітів на поверхні більших зерен та ріст нових зерен на поверхні електрода. Цей процес є наслідком аморфізації зерен матеріалу та специфічної взаємодії поверхні електрода з електролітом [133].

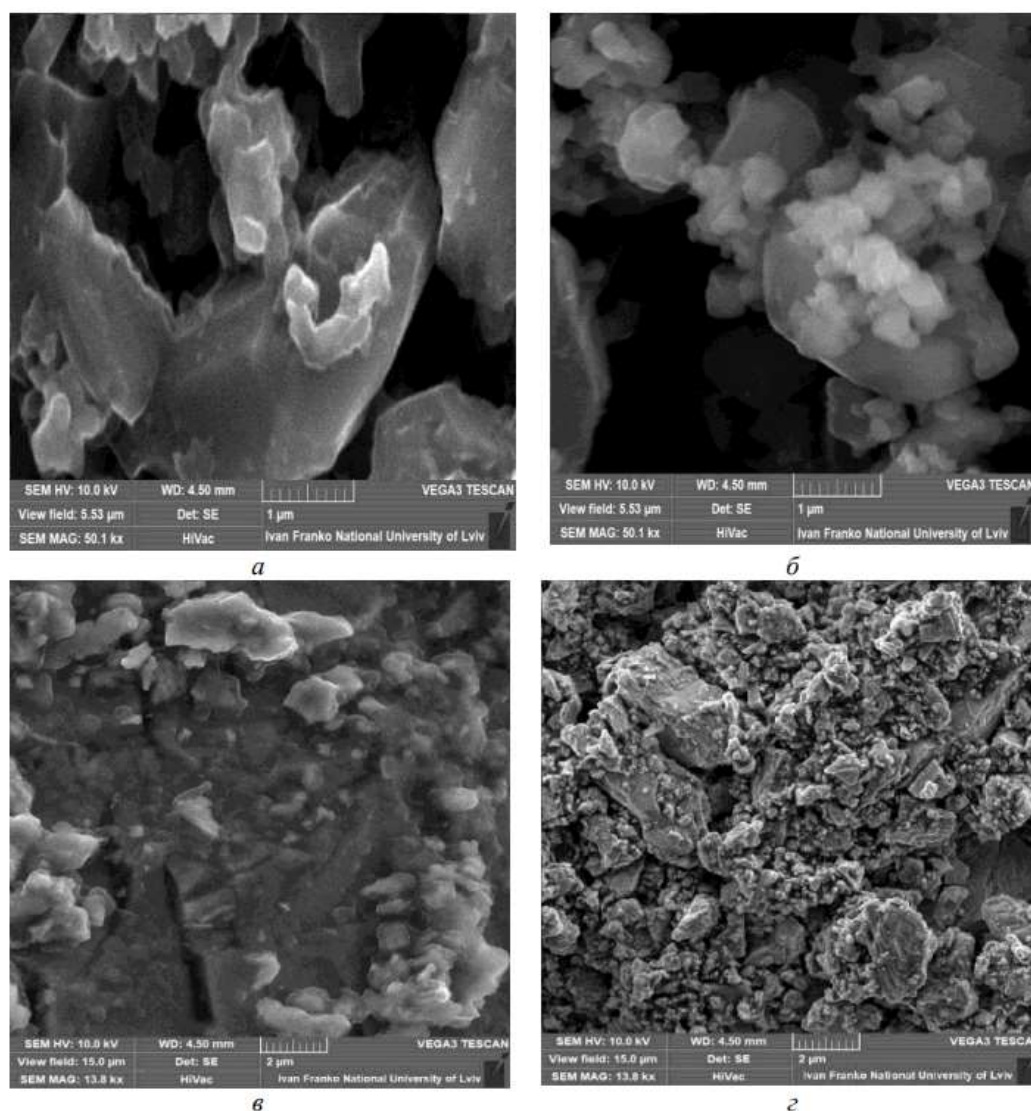


Рис. 4.6 СЕМ-зображення (SE-детектор) електродів на основі $\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$ та $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$ до (а, б) та після (в, г) 50 циклів електрохімічних вимірювань

4.3 Електрохімічний синтез сполуки LiB_{25}

Щоб порівняти електрохімічні властивості трикомпонентних фаз системи Li-Al-B з бором, для бору проведено електрохімічне літування. Дифрактограми аморфного бору після контакту з електролітом, а також цикли літування (101) та делітування (100) представлені на рисунку 4.7.

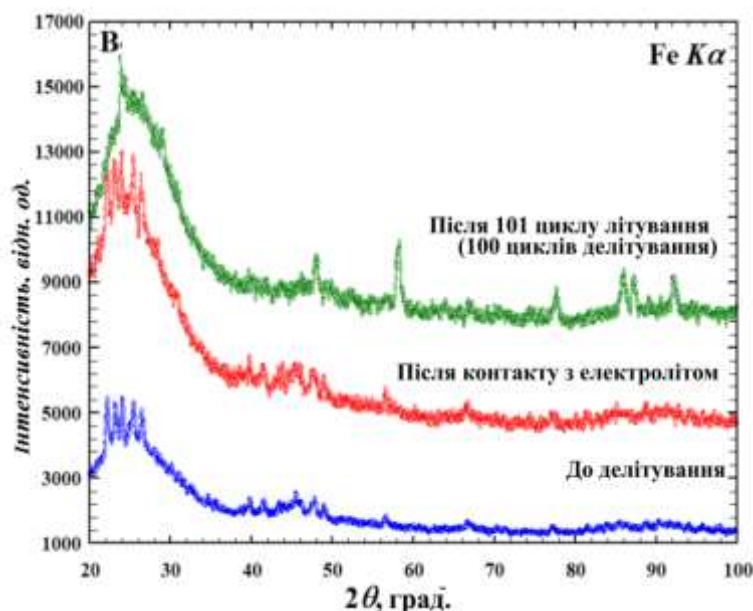


Рис. 4.7 Дифрактограми зразків аморфного бору (синій профіль), після контакту з електролітом (червоний профіль) та після 101/100 циклів літування/делітування (зелений профіль)

На дифрактограмі бору до літування згідно результатів рентгенівського фазового аналізу основною фазою була його тетрагональна модифікація ($a = 10,143(2) \text{ \AA}$, $c = 14,99(7) \text{ \AA}$, $V = 1502,1(6) \text{ \AA}^3$, ПГ $P4_1$) з домішками ромбоєдричної фази (ПГ $R-3m$). Після літування параметри основної фази змінилися: $a = 10,172(2) \text{ \AA}$, $c = 14,66(7) \text{ \AA}$, $V = 1517,6(6) \text{ \AA}^3$ ($\Delta V/V = 1,03 \%$), внаслідок включення атомів літію в порожнечу $8b$, яка є у формі зрізаного тетраедра (12-вершинний поліедр Лавеса) з утворенням надструктури складу LiB_{25} (ПГ $P4_12_12$) [124].

На рисунку 4.8 для прототипу ХДЕЕ з електродом на основі бору (ромбоєдрична модифікація) представлено зарядні криві (вид 1 до 100 з кроком 10). Простежуємо зменшення ємності електрода, а також зменшення номінальної

напруги розряду зі збільшенням кількості числа циклів. В сполуці LiB_{25} оборотна кількість літію становить – 0,012 $\text{Li}/\text{ф.о.}$ [124].

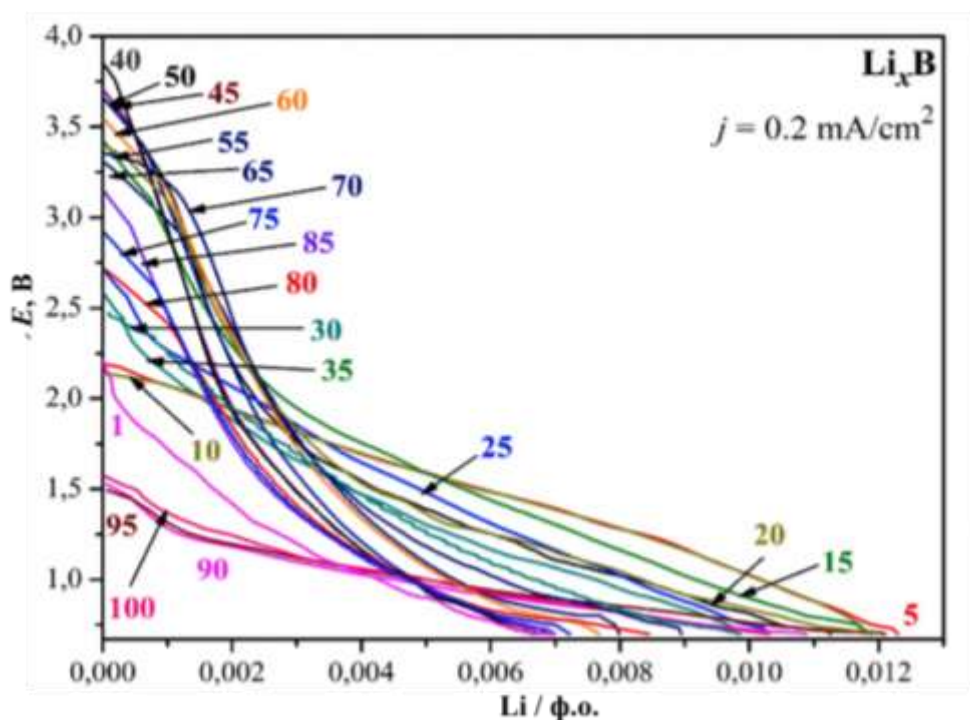


Рис. 4.8 Вибрані розрядні цикли для ХДЕЕ з електродом на основі бору (100 циклів розрядження)

На рисунку 4.9 (а, б) наведені рисунки морфології поверхні порошків електроду до та після літування, отримані з використанням електронного мікроскопу РЕММА-102-02. Простежується зменшення розміру сферичних зерен, адже можливості даного мікроскопу обмежені.

Подальший аналіз поверхні зразка бору проводили на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU, для аналізу морфології вдалося отримати збільшення у 50,1 та 90,7 тис. разів (рисунки 4.9 в, г). На відповідних СЕМ-зображеннях видно великі сферичні зерна, що нагадують глобули і складаються з маленьких, розміром 300-800 нм. Зародки нової фази, імовірно надструктури LiB_{25} утворюються після літування. Форма частинок також змінюється до сфероподібної.

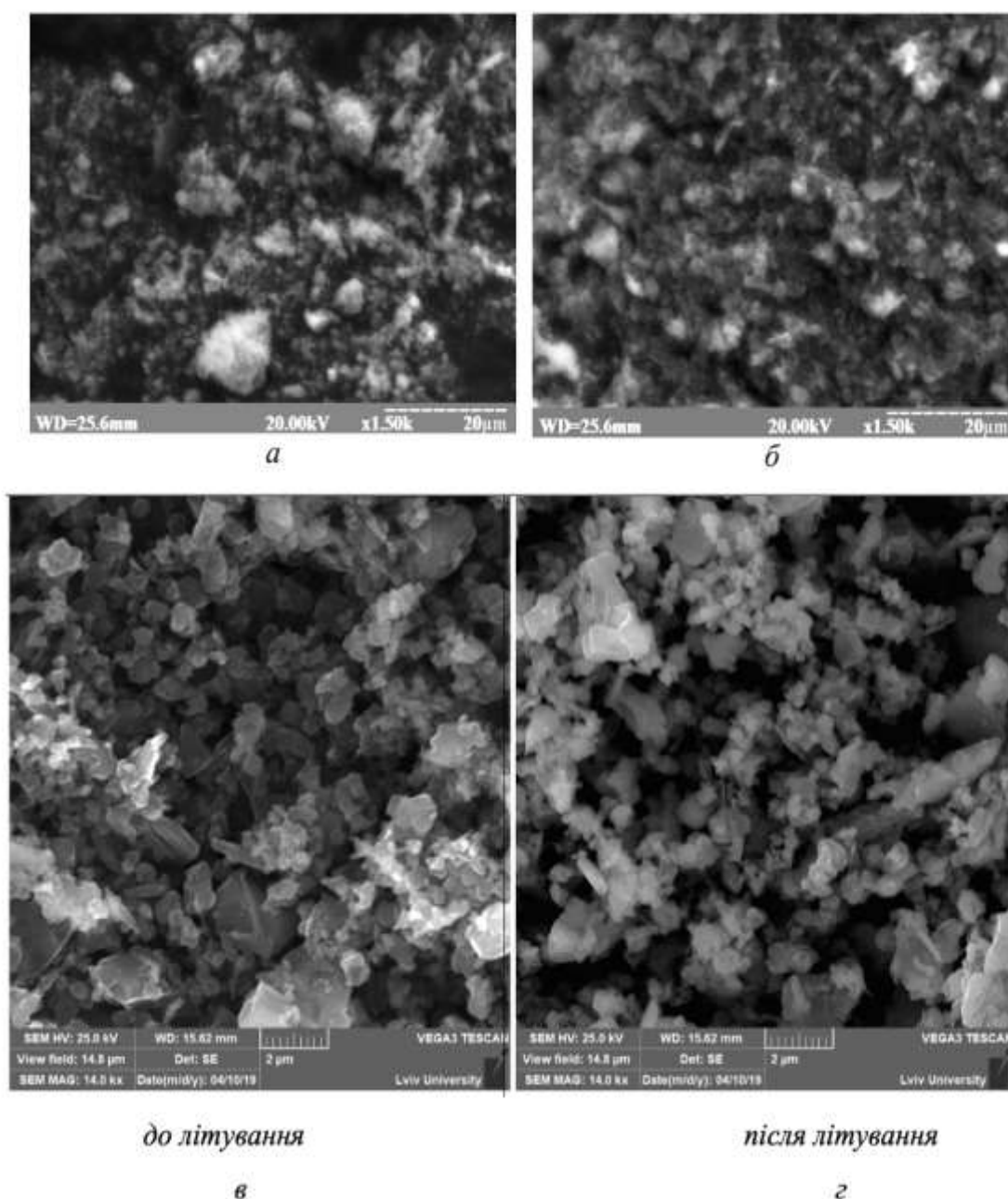


Рис. 4.9 СЕМ-зображення поверхні зерен бору до літування (*a*) та після (*б*) (мікроскоп – РЕММА-102-02). СЕМ-зображення аморфного бору до електрохімічного літування (*в*) та після електрохімічного літування (*г*) (електронний мікроскоп – Tescan VEGA3 LMU)

Для тетрагональної модифікації бору характерна просторова група $P4_1$. Після включення літію в структуру, а саме в пустоти $8b$ утворюється впорядкована модель тетрагональної симетрії, надструктура складу LiB_{25} (ПГ $P4_12_12$). На

рисунку 4.10 подана модель структури твердого розчину включення атомів літію в тетрагональну структуру бору (без утворення надструктури) [124].

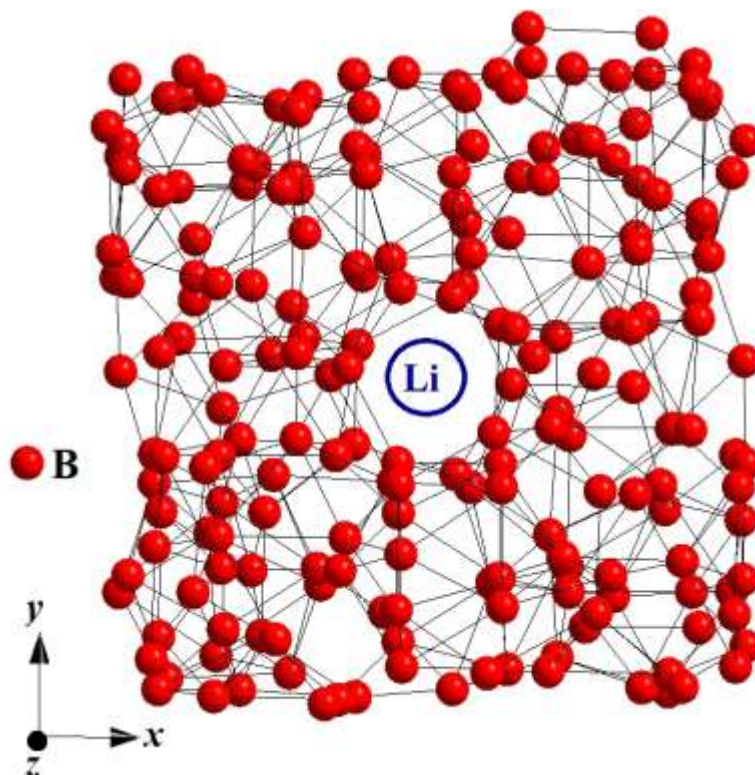


Рис. 4.10 Модель структури твердого розчину включення на основі бору

Зміни в кристалографічних характеристиках при переході з материнської структури бору (тетрагональна модифікація) і включення в канал атомів літію (центр фази) до надструктури LiB_{25} представлені в таблицях 4.3 та 4.4.

Вихідною була модель, де атоми літію включаються у пустоту (канал), що є у центрі кристалічної ґратки.

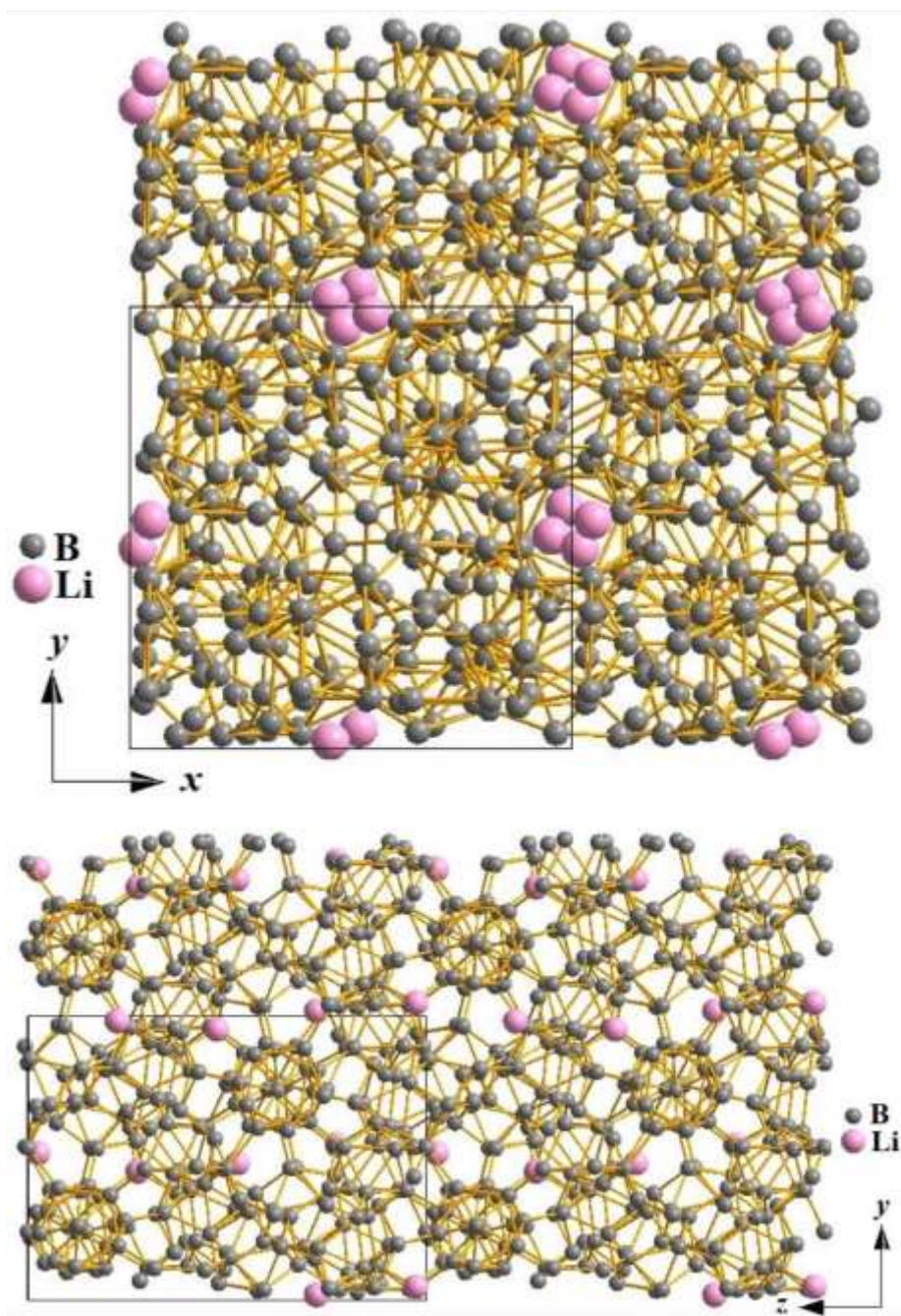


Рис. 4.11 Проекції кристалічної структури моделі сполуки LiB_{25}
на площини xy та yz

Детальний кристалографічний аналіз показав, що цей канал є спіралеподібним і при впорядкованому включенні атомів Li можемо звести 4-кратні положення атомів бору до 8-кратних, підвищивши симетрію комірки. На рисунку 4.11 зображена впорядкована кристалічна структура LiB_{25} на площину xy та yz .

Таблиця 4.3 Координати атомів для алотропної модифікації В(тетрагональна) [136]

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
B23	$4a$	0,039	0,466	0,048
B20p	$4a$	0,04	0,151	0,054
B12p	$4a$	0,056	0,186	0,183
B25p	$4a$ (50 %)	0,061	0,64	0,586
B18p	$4a$	0,019	0,312	0,103
B9p	$4a$	0,098	0,378	0,396
B8	$4a$	0,105	0,114	0,742
B5p	$4a$	0,106	0,53	0,471
B4	$4a$	0,107	0,044	0,417
B11	$4a$	0,112	0,136	0,616
B16p	$4a$	0,113	0,036	0,14
B10	$4a$	0,113	0,313	0,598
B9	$4a$	0,118	0,4	0,706
B2p	$4a$	0,131	0,539	0,341
B19p	$4a$	0,171	0,233	0,006
B21p	$4a$	0,182	0,06	0,027
B18	$4a$	0,187	0,411	0,0
B3	$4a$	0,191	0,044	0,526
B15p	$4a$	0,193	0,294	0,206
B10p	$4a$	0,194	0,384	0,483
B14p	$4a$	0,197	0,114	0,226
B12	$4a$	0,204	0,242	0,695
B17	$4a$	0,208	0,533	0,721
B7p	$4a$	0,22	0,393	0,305
B6	$4a$	0,224	0,037	0,329
B1p	$4a$	0,238	0,623	0,422
B26	$4a$ (47 %)	0,244	0,225	0,533
B1	$4a$	0,258	0,123	0,429
B12p	$4a$	0,26	0,298	0,411
B19	$4a$	0,296	0,325	0,098
B6p	$4a$	0,271	0,532	0,52
B17p	$4a$	0,292	0,045	0,125
B3p	$4a$	0,313	0,541	0,321
B24p	$4a$	0,332	0,199	0,18

Продовження таблиці 4.3

B22	4a	0,344	0,165	0,048
B20	4a	0,346	0,464	0,047
B11p	4a	0,365	0,387	0,485
B2	4a	0,372	0,04	0,509
B8p	4a	0,388	0,392	0,357
B5	4a	0,394	0,033	0,379
B4p	4a	0,394	0,54	0,434
B25	4a (50 %)	0,433	0,145	0,267
B21	4a	0,439	0,315	0,075
B13	4a	0,554	0,317	0,163
B16	4a	0,614	0,468	0,214
B15	4a	0,696	0,203	0,141
B14	4a	0,698	0,389	0,126
B7	4a	0,721	0,109	0,045
B24	4a	0,839	0,29	0,185

p – планарне положення атома

Таблиця 4.4 Координати атомів для сполуки LiB₂₅

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
B1	4a*	-0,33450	0,33450	1/4
B2	8b	-0,04000	0,34900	0,25600
B3	8b	-0,05600	0,31400	0,38500
B4	8b	0,11400	0,39500	0,19400
B5	8b	-0,09100	0,18800	0,30500
B6	8b	0,09800	-0,12200	0,09800
B7	8b	0,16800	0,19900	0,36800
B8	8b	0,10600	0,03000	0,17300
B9	8b	0,11700	0,54400	0,11900
B10	8b	0,13600	0,38800	0,06800
B11	8b	-0,11300	0,46400	0,34200
B12	8b	0,18700	-0,11300	0,20000

Продовження таблиці 4.4

B13	8b	0,13100	0,03900	0,04300
B14	8b	-0,17100	0,26700	0,20800
B15	8b	-0,18200	0,44000	0,22900
B16	8b	0,19100	0,54400	0,22800
B17	8b	-0,19300	0,20600	0,40800
B18	8b	-0,19700	0,37500	0,42800
B19	8b	0,24200	0,29600	0,14700
B20	8b	-0,03300	-0,20800	0,07700
B21	8b	0,28000	0,39300	0,24300
B22	b	0,26500	0,03700	0,21900
B23	8b	0,23800	0,12300	0,12400
B24	4a	0,24050	0,24050	0
B25	4a	-0,03650	0,03650	1/4
B26	8b	0,06700	0,14500	0,28100
Li	8b	0,51792	0,04684	0,02617

* – заповненість 50 %

4.4 Електрохімічне делітування сполуки LiAl_3V_x

Найбільшу кількість очікуваної фази LiAl_3V_x містив сплав складу $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{V}_5$, який і використали для аналізу. До та після електрохімічної інтеркаляції літію, сплави досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) для порівняння морфології та розмір зерен кристалітів електродів. Порошки наносили на графітізовану електропровідну плівку та продували потоком інертного газу (He). Кількісний аналіз (співвідношення Al/V для фаз) проводили на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU.

У двофазовій області, утвореній твердим розчином на основі алюмінію $\text{Al}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{B}_y$ та LiAl_3B_x , сполуку LiAl_3B_x легше було виявити. Простежуються сполуки із високим вмістом кисню та карбону (фази легко гідролізують та окиснюються) для сплавів з області твердого розчину $\text{LiAl}_{1-x}\text{B}_x$ (СТ – NaTi). Фазовий аналіз показав піки тернарної сполуки LiAl_3B_x зі структурою кубічного перовскіту невеликої інтенсивності. Зображення мікроструктури поверхні, а також фазовий склад зразка представлено на рисунку 4.12. Склад сполуки є близьким до $\text{LiAl}_3\text{B}_{0,6}$ згідно ЕДРС, що свідчить про заповнення октаедрів лише на 60 % [127].

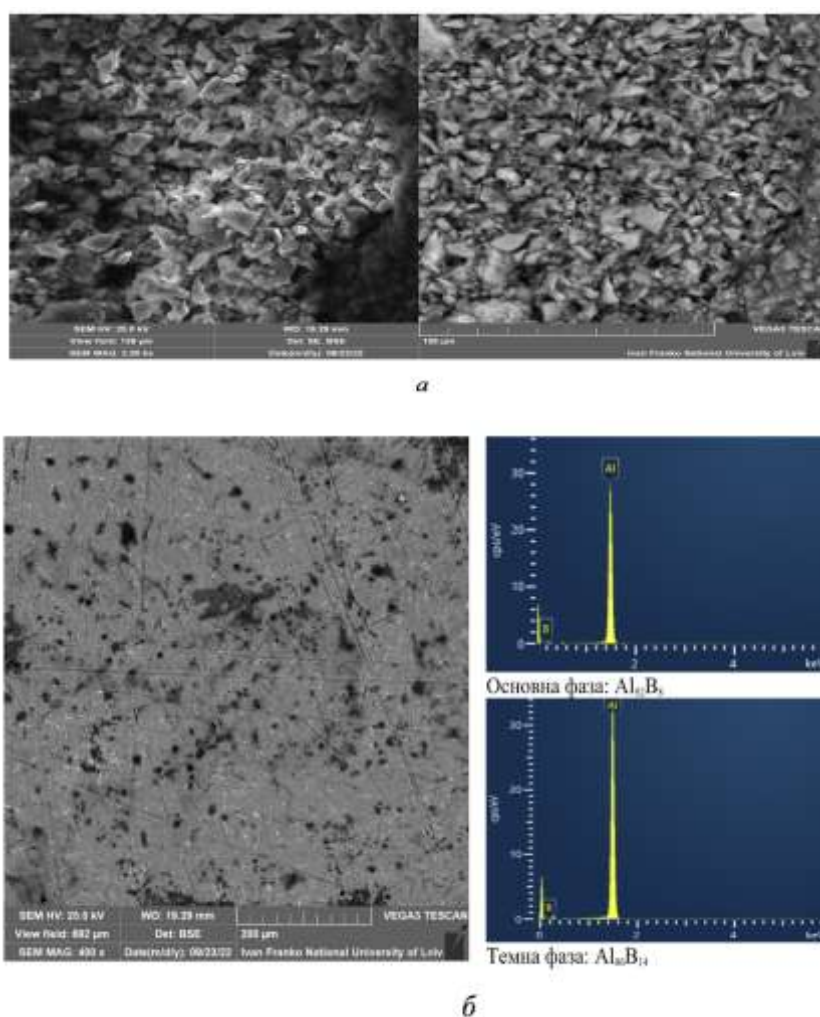


Рис. 4.12 СЕМ-зображення полікристалічного зразка складу $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ (*a*); мікроструктура поверхні сплаву і результати ЕДРС (без вмісту Li) (*б*) [127]

Параметри комірки $a = 4,042(1) \text{ \AA}$ є більшими, ніж для стабілізованої фази LiAl_3 після електрохімічних процесів $a = 4,010 \text{ \AA}$. Це свідчить про включення

атомів бору у положення 1*b*. Зміна параметрів комірки для різного складу сплавів свідчить про невелику область гомогенності (2-3 ат. % В) [127].

Зміну морфології поверхні полікристалічного зразка $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{V}$ після електрохімічних процесів представлено на рисунку 4.13. При порівнянні SEM-зображень (рисунок 4.12 та рисунок 4.13), бачимо дуже значну агрегацію, а саме для ділянок, де основною фазою є твердий розчин на основі алюмінію. Темніші ділянки (BSE-детектор), що відповідають зернам нової сполуки, піддалися значній аморфізації.

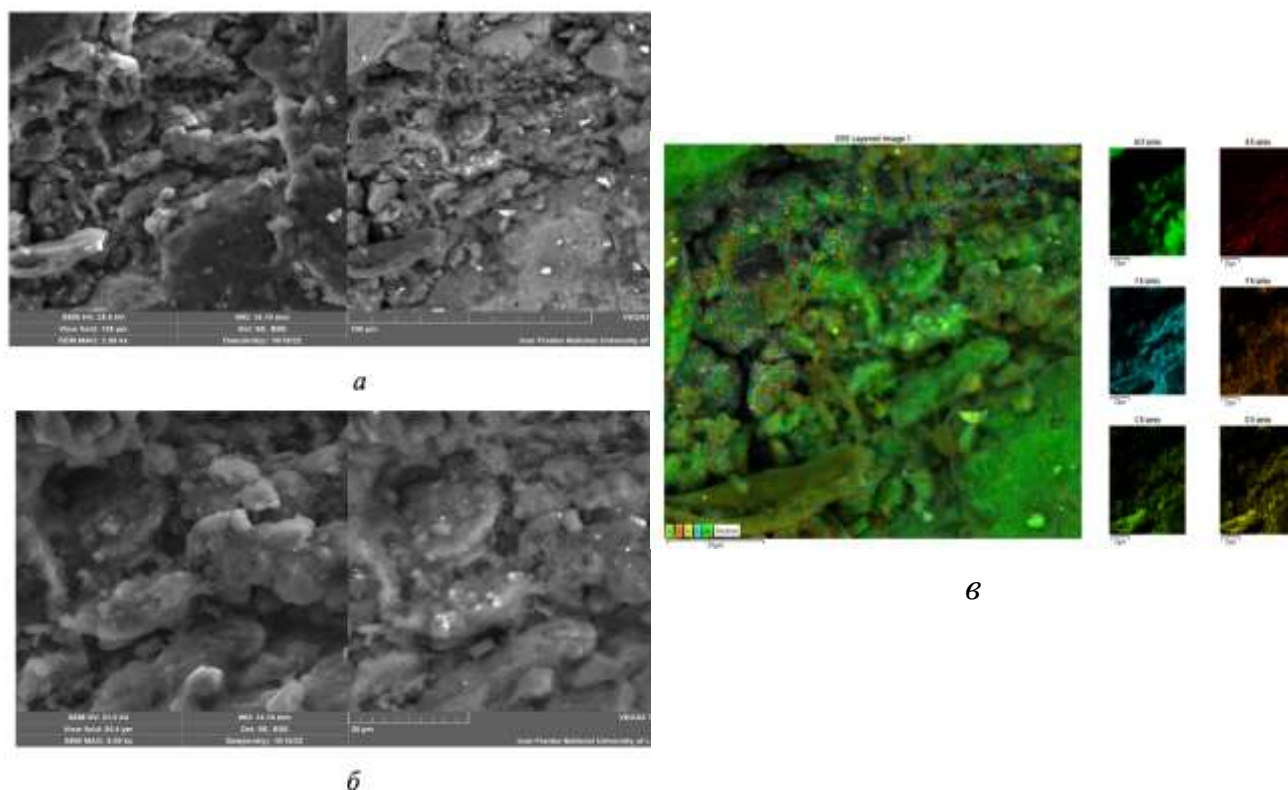


Рис. 4.13 SEM-зображення полікристалічного зразка $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{V}_5$ після деінтеркаляції літію за збільшення 2000 (*a*) та 5000 (*б*); елементний розподіл по поверхні електрода на основі $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{V}_5$ після деінтеркаляції літію (*в*) [127]

Розміри частинок є меншими за 1 мкм. Елементний розподіл демонструє значну адсорбцію компонентів електроліту в агрегатах на основі перовскітної фази. Сорбція іонів солі LiPF_6 поверхнею зумовлена також великою площею частинок [127].

Варто зазначити, що підтвердження особливої електрохімічної взаємодії саме нової сполуки LiAl_3B_x є підвищений вміст бору (представлено на рисунку 4.12). Під час вимірювання електрохімічних властивостей нової фази LiAl_3B_x було простежено здатність до деінтеркаляції літію з кристалічної структури. На рисунку 4.14 зображено зарядну та розрядну криві з електродом на основі сплаву складу $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ фази. Вимірювання характеристик ХДЄЕ почали з процесів розряду. Дві електрохімічно активні фази, які містяться у зразках представлені наявністю двох основних плато на розрядній та зарядній кривих, що містяться у зразках, а також меншими зламами, що характеризують побічні процеси, пов'язані з пасивацією електрода та реакціями розкладу-заміщення. Вміст літію перераховано, виходячи з номінального складу електрода $\text{LiAl}_3\text{B}_{0,6}$ [127].

Приблизний склад дефектної фази після деінтеркаляції літію становить $\sim\text{Li}_{0,89}\text{Al}_3\text{B}_{0,6}$. Твердий розчин на основі алюмінію $\text{Al}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{B}_y$ теж проявляє здатність до деінтеркаляції, однак з набагато меншою часткою електрохімічно активного літію. Процеси інтеркаляції-деінтеркаляції літію у структуру металічного алюмінію досліджено раніше [133], кількість електрохімічно активного літію становить 1,1 ат. % [127].

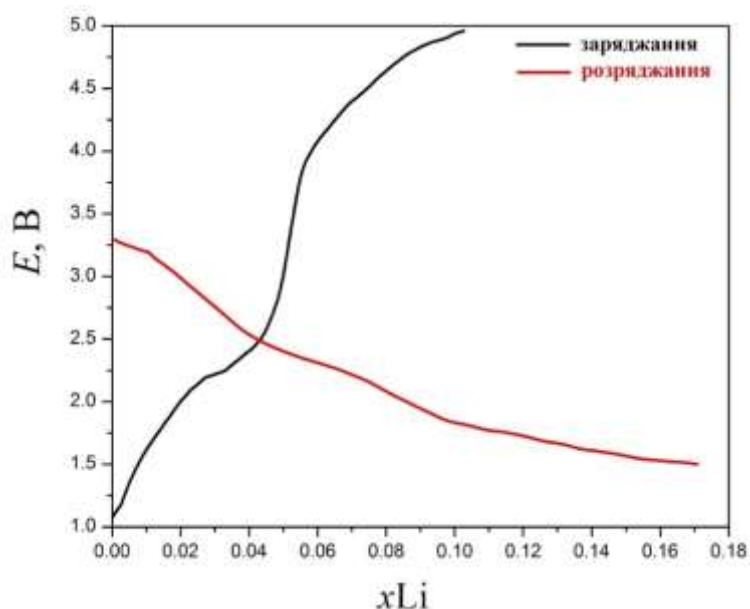


Рис. 4.14 Зарядна та розрядна крива для прототипу ХДЄЕ з катодом на основі сплаву складу $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$ [127]

4.5 Синтез та електрохімічне делітування сполуки $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ легованим бором

За результатами рентгенівського фазового аналізу (дифрактометр ДРОН-2.0М, $\text{Fe } K\alpha$ – випромінювання, рисунок 4.15) та скануючої електронної мікроскопії (мікроскоп Tescan VEGA3 LMU) дійшли висновку, що зразки складаються з двох фаз: потрійної з кубічною структурою (СТ $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$, ПГ $F-43m$, СП $cF420$) і тетрагональної фази $\beta\text{-Sn}$ (ПГ $I4_1/amd$, СП $tI4$). Рентгенівська порошкова дифрактограми до та після 50 циклів електрохімічних вимірювань сплаву $\text{Li}_{80}\text{Sn}_{17}\text{B}_3$ представлена на рисунку 4.15. Елементне відображення В і Sn, а також EDX-спектри сплаву $\text{Li}_{80}\text{Sn}_{17}\text{B}_3$ представлені на рисунку 4.16. Атомне співвідношення Sn/B (5,9/1) добре корелює з номінальним складом. Параметри комірки нелегованої фази становить: $a = 19,727(5) \text{ \AA}$, $V = 7677(6) \text{ \AA}^3$, бор-легована фаза характеризується меншими параметрами: $a = 19,655(4) \text{ \AA}$, $V = 7593(4) \text{ \AA}^3$. Параметри елементарної комірки значно зменшилися після делітації [137].

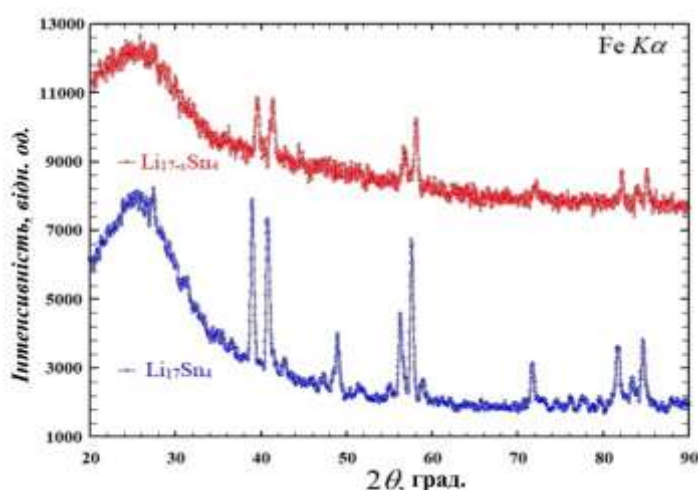


Рис. 4.15 Рентгенівська порошкова дифрактограми до та після 50 циклів електрохімічних вимірювань сплаву $\text{Li}_{80}\text{Sn}_{17}\text{B}_3$

Деінтеркаляцію літію з кристалічної структури досліджуваних сплавів проводили за потенціалу 3,9–1,8 В при розряді $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Нелегована бінарна сполука $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ і сплави, леговані бором як анодні матеріали, продемонстрували кількість електрохімічно деінтеркальованого літію більше $3,2 \text{ Li/ф.о.}$ Електрод,

легований бором, продемонстрував кращу циклічну відтворюваність, як під час процесів розряду, так і під час заряду [137].

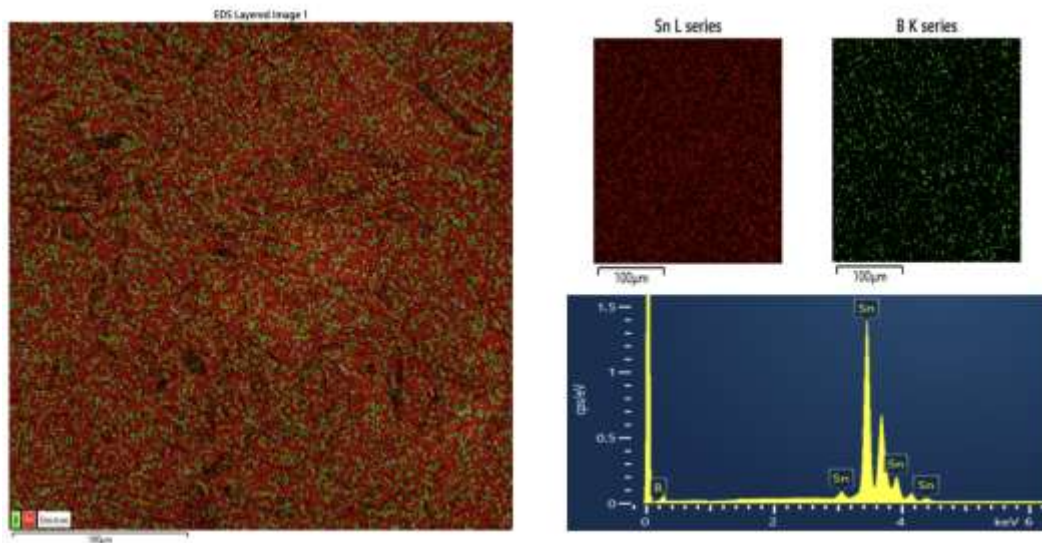


Рис. 4.16 Розподіл елементів B, Sn та результати ЕДРС для сплаву складу $\text{Li}_{80}\text{Sn}_{17}\text{B}_3$

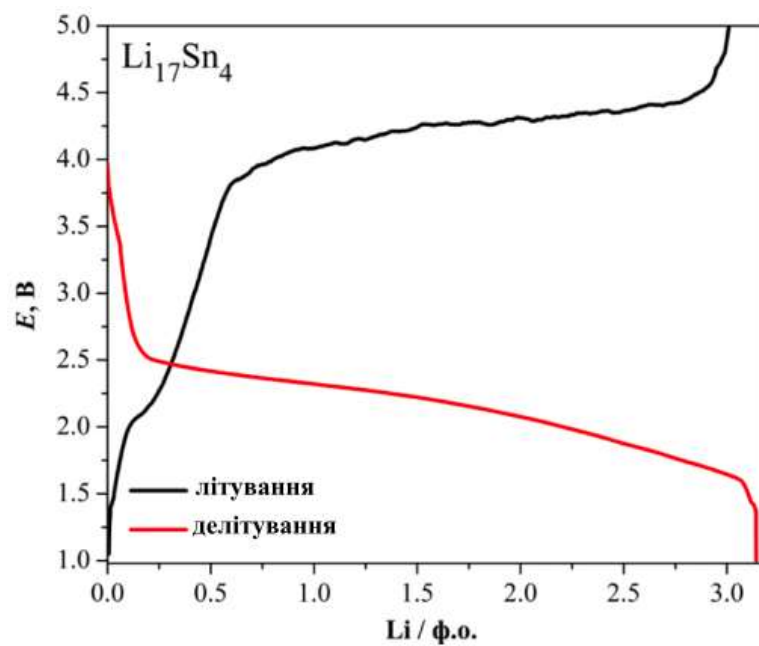


Рис. 4.17 Зарядна та розрядна крива для прототипу ХДЕЕ з катодом на основі сполуки $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ легованої бором

4.6 Синтез та фазовий склад композиту на основі $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ та вуглецевих нанотрубок

Зразок номінального складу $\text{Li}_{81}\text{Sn}_{19}$ з 5 мас. % вуглецевих нанотрубок синтезували в електродуговій печі в атмосфері чистого аргону з пресованої шихти компонентів та переплавили для кращої гомогенізації. Фазовий аналіз поверхні зразка провели методом скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU). Фазовий аналіз зразка свідчив про утворення інтерметаліду $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ (СТ $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$) у дрібнокристалічному стані та рівномірний розподіл аморфної фази на основі вуглецю (темні крапління) в об'ємі зразка. На рисунку 4.18 та додатку В (рисунок 2, 3) зображено мікроструктуру поверхні, морфологію поверхні зерен композиту та після делітування (рисунок 4.19).

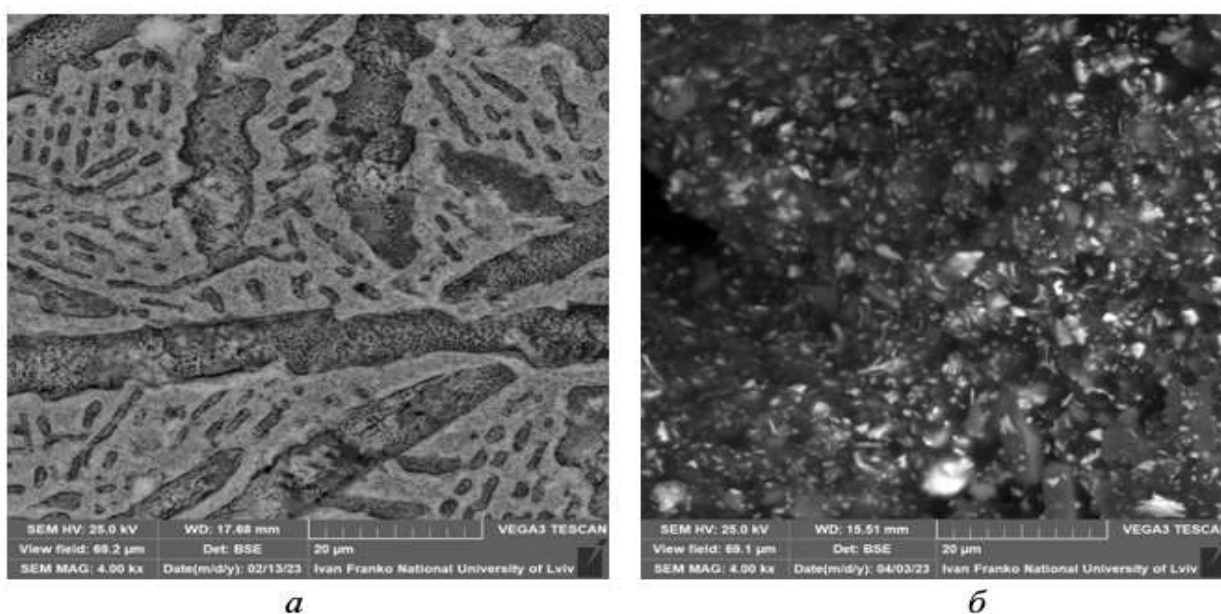


Рис. 4.18 СЕМ-зображення поверхні (а) та морфологія поверхні зерен (б) композиту $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ /вуглецеві нанотрубки

Досліджуваний сплав продемонстрував добрі результати щодо делітування, яке проводили в двоелектродному прототипі акумулятора типу “Swagelok-cell”. Зазначимо, що додавання вуглецевої фази збільшує роботу електрода [138]. Сплав на основі вуглецевих нанотрубок продемонстрував кількість електрохімічно деінтеркальованого літію більше 3,8 $\text{Li}/\text{ф.о}$ (рисунок 4.20).

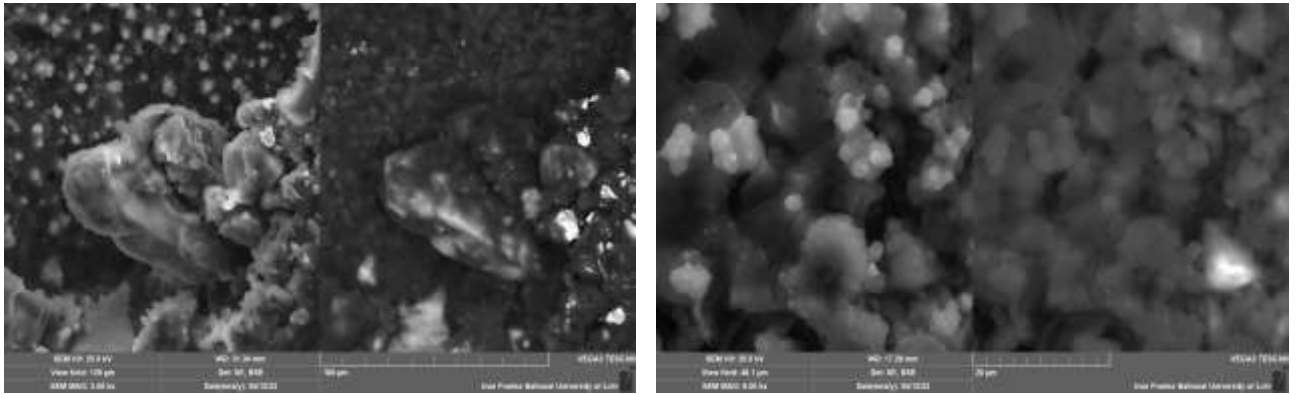
*a**б*

Рис. 4.19 СЕМ-зображення та морфологія поверхні композиту після делітування за збільшення 800 разів (*a*) та 6 000 разів (*б*)

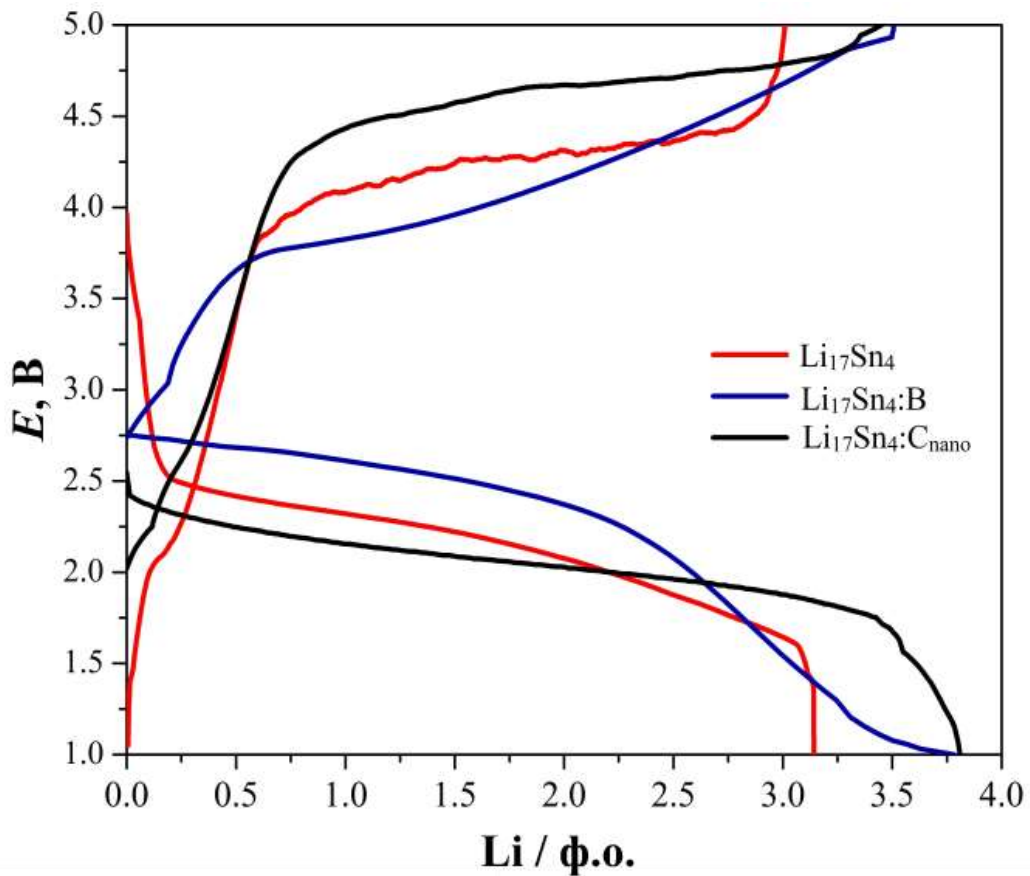


Рис. 4.20 Зарядна та розрядна криві для прототипу ХДЕЕ з катодом на основі сполуки $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ / $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ легованої бором/ $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ на основі вуглецевих нанотрубок

4.7 Електрохімічне делітування сполук $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$, $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$, LiAl_3C_x

Для подальшого вивчення електрохімічного делітування були синтезовані LiAl_3C_x (заповнений, СТ $\text{AuCu}_3 - \text{CaTiO}_3$ – надструктура), Si- та Ge-стабілізовані фази з кристалічною структурою AuCu_3 . Зразки номінального складу $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{C}_5$, $\text{Li}_{25}\text{Al}_{70}\text{Si}_5$ та $\text{Li}_{25}\text{Al}_{70}\text{Ge}_5$ синтезовані методом дугового сплавлення в атмосфері очищеного аргону.

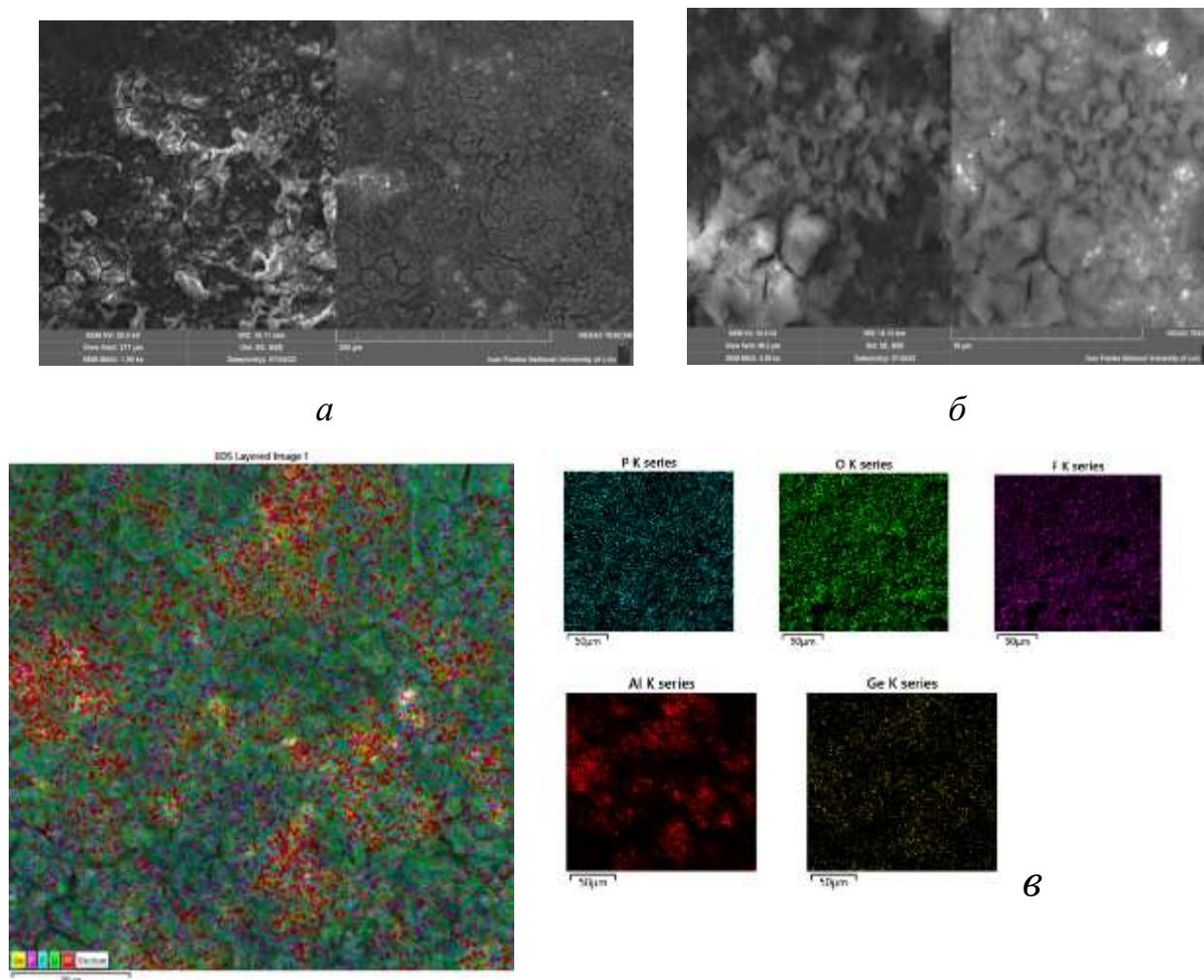


Рис. 4.21 СЕМ-зображення полікристалічного зразка $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ після деінтеркаляції літію за збільшення 1000 (*a*) та 4000 (*б*); елементний розподіл на поверхні електрода після деінтеркаляції літію (*в*)

За допомогою рентгенівського фазового аналіз (дифрактометр STOE STADI P, $\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання) та скануючої електронної мікроскопії (мікроскоп Tescan VEGA3 LMU) ми підтвердили утворення фаз з кубічною симетрією (ПГ

Pm-3m). Параметри елементарної комірки для досліджуваних фаз: $a = 4,006(3) \text{ \AA}$, $V = 64,3(1) \text{ \AA}^3$ для Si-вмісної фази; $a = 4,015(2) \text{ \AA}$, $V = 64,72(9) \text{ \AA}^3$ для Ge-вмісної фази; $a = 4,003(2) \text{ \AA}$, $V = 64,14(7) \text{ \AA}^3$ для заповненої фази LiAl_3C_x . Ці значення корелюються із сполукою LiAl_3B_x ($a = 4,042 \text{ \AA}$ [126]). Після делітування ми спостерігали зменшення параметрів елементарної комірки і часткову декристалізацію зерен. На поверхні електрода утворюються сферичні частинки розміром 400-700 нм (рисунок 4.21, 4.22). Елементарний розподіл на поверхні електрода для сполуки LiAl_3C_x показав розподіл станів, що характерний для типових інтерметалічних сполук. При цьому зросла величина енергії взаємодії між атомами вуглецю та алюмінію, спостерігається октаедричний каркас [126].

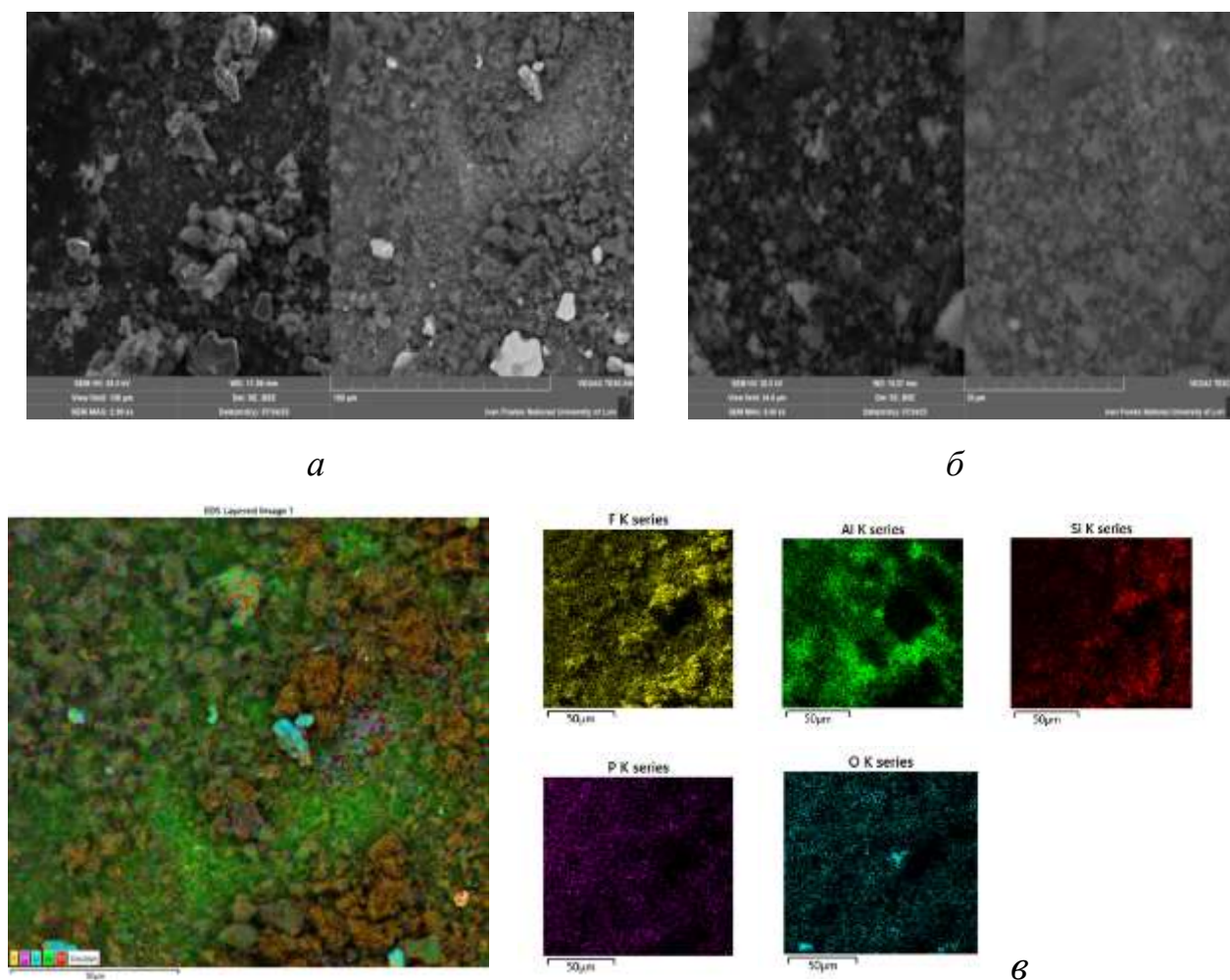


Рис. 4.22 СЕМ-зображення полікристалічного зразка $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ після деінтеркаляції літію за збільшення 2000 (а) та 8000 (б); елементний розподіл по поверхні електрода після деінтеркаляції літію (в)

Сплав на основі германію продемонстрував кількість електрохімічно деінтеркальованого літію більше 0,03 Li/ф.о., на основі силіцію 0,025 Li/ф.о., на основі вуглецю 0,098 Li/ф.о. (рисунок 4.23).

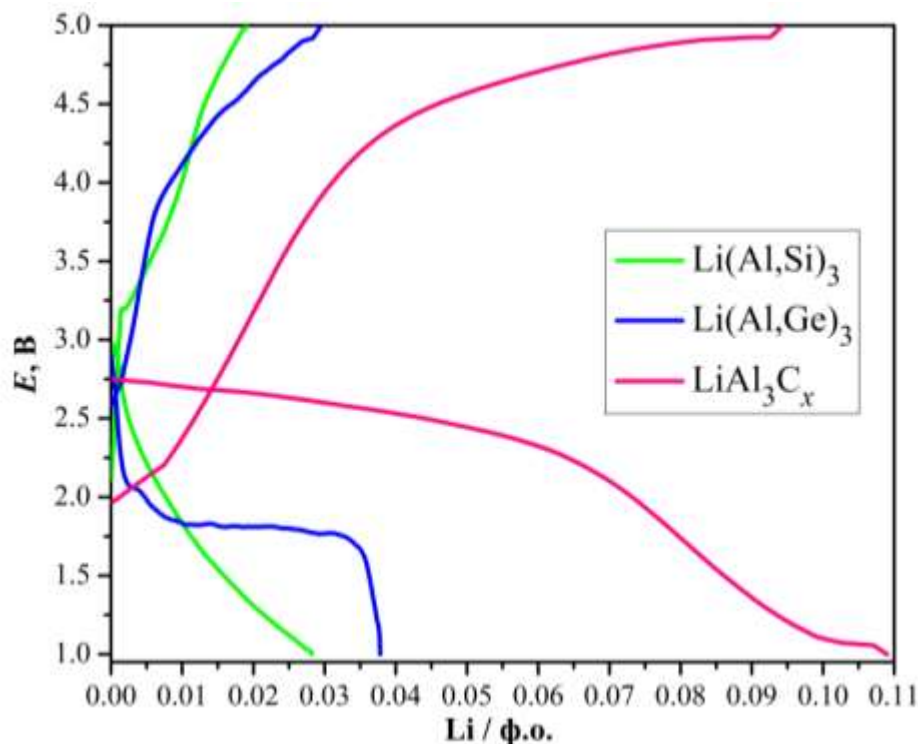


Рис. 4.23 Зарядна та розрядна криві для прототипу ХДЕЕ з катодом на основі сполук $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$, $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$, LiAl_3C_x

4.8 Гідрування сплаву $\text{Li}_{50}\text{Al}_{25}\text{B}_{25}$

Випробування на поглинання водню сплавом Li_2AlB проводили за допомогою гравіметричного сорбційного аналізатора IGA компанії Hiden Isochema. Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили при статичному тиску H_2 (5 бар), зразок нагрівали зі швидкістю $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ в діапазоні температур від 30 до 500 $^\circ\text{C}$. На рисунку 4.24 зображено криві ТГ, а на рисунку 4.25 – ДСК (а). Діаграму десорбції водню показано на рисунку 4.26.

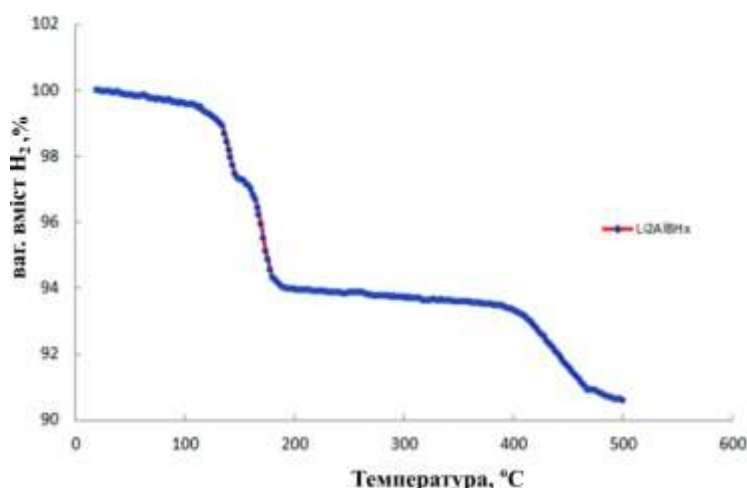


Рис. 4.24 Термогравіметрична крива десорбції водню

Вихідним матеріалом для синтезу Li_2AlBH_x є суміш Li, Al та B. Елементи подрібнювали разом у ступці в атмосфері аргону. Нагрівання суміші Li/Al/B протягом 48 годин при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері Ar призводить до утворення сплаву Li_2AlB . Згодом зразок нагрівали протягом 24 годин до $500\text{ }^\circ\text{C}$ в Ar для гомогенізації сплаву. Надалі, одержаний сплав нагрівали від кімнатної температури до $500\text{ }^\circ\text{C}$ у реакторі з нержавіючої сталі високого тиску під воднем (початковий тиск 150 бар при кімнатній температурі). Температурний нагрів становив $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ і підтримувалася кінцева температура $500\text{ }^\circ\text{C}$. Під час гідрування контролювали тиск і аналізували реакцію поглинання.

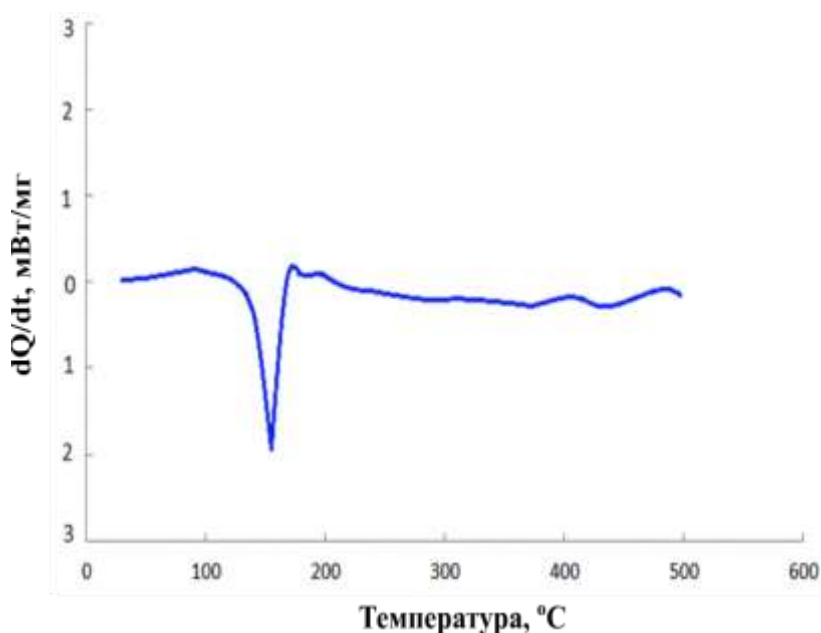


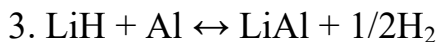
Рис. 4.25 ДСК крива десорбції водню

Реакція гідрування:**Реакція дегідрування (десорбція водню) із Li_2AlBH_8 ($\text{LiAlH}_4 + \text{LiBH}_4$)**

Для LiAlH_4 :

1. $\text{LiAlH}_4 \leftrightarrow 1/3\text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2/3\text{Al} + \text{H}_2$ – реакція йде зі зменшенням водню на 5,3 ваг. % за рахунок утворення Li_3AlH_6 при температурі 150–175 °С.

2. $\text{Li}_3\text{AlH}_6 \leftrightarrow 3\text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ – реакція йде зі зменшенням водню на 2,6 ваг. % за рахунок утворення LiH при температурі 180–220 °С. Проміжною в цій реакції є утворення сполуки AlH_3 , однак реакція розпаду настільки швидка, що одразу уворюється $\text{LiH} + \text{Al}$.



При температурі понад 400 °С відбувається ґрунтовніший розклад з утворенням LiAl , сполука є в дрібнодисперсному стані. Реакція проходить зі зменшенням водню на 2,6 ваг. %

Для LiBH_4 :

$\text{LiBH}_4 \leftrightarrow \text{LiH} + \text{B} + 3/2\text{H}_2$ – реакція йде зі зменшенням водню на 13,8 ваг. % за рахунок утворення LiH та аморфного бору при температурі 400–500 °С.

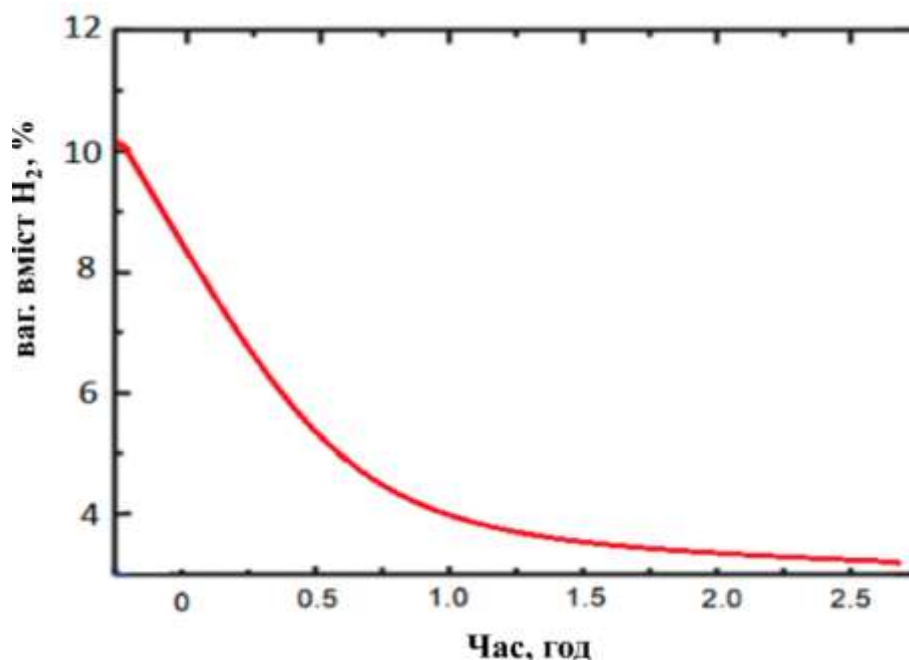


Рис. 4.26 Кінетична крива десорбції водню

5 ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

5.1 Структурні особливості боридів та борокарбідів

Розглядаючи детально кристалохімічний аналіз структури сполуки $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ можна простежити, що вони складаються зі структурних фрагментів B_{13}C_2 та Li [123, 139]. Зауважимо, що мотиви утворення сіток (сітки з чотириатомними і багатоатомними кільцями) для сполуки $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ також можна порівняти з відомими бінарними боридами LiB_3 [140], CrB_4 [141] і ThB_4 [142] та тернарними борокарбідами CeB_2C_2 [143] та YB_2C_2 [144]. У структури сполук $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$, LiB_3 і ThB_4 сітки є гофрованими, як представлено на рисунку 5.1.

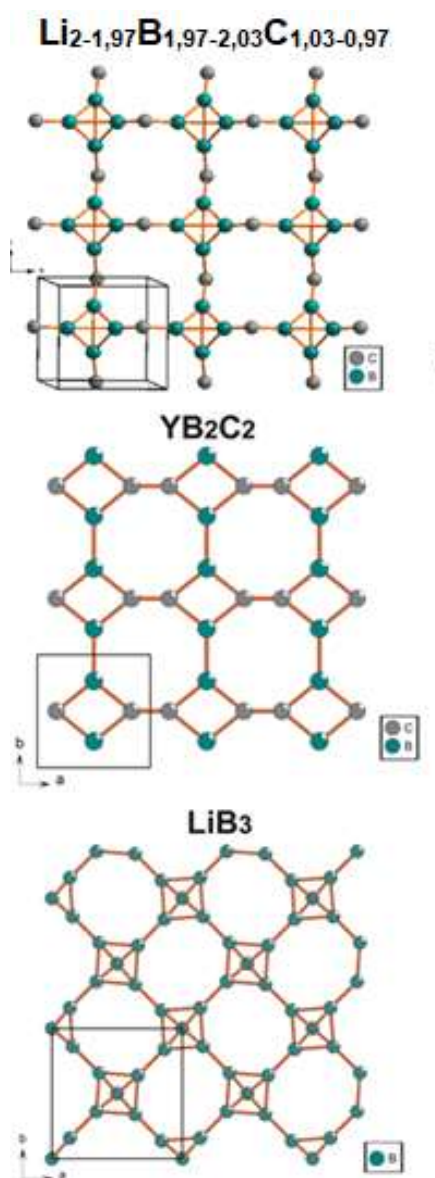


Рис. 5.1 Атомні сітки бору або бороуглецю в споріднених сполуках

5.2 Кристалохімічний аналіз сполук $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ та $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$

Варто зауважити, що кристалічну структуру для сполук $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ та $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$ можна описати як чергування гетероатомних шарів {B/C} та вуглецевого типу вздовж осі z (рисунок 5.2). Якщо брати до уваги кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$, то простежуємо чергування шарів літію, з однієї сторони йде гетероатомний шар {B/C}, де атом бору знаходиться в положенні $1b$ (0, 0, 1/2), а з іншої – вуглецевий шар, де атом вуглецю знаходиться в положенні $1a$ (0, 0, 0), в той час як атом Li знаходиться в положенні $2i$ (2/3, 1/3, 1/4).

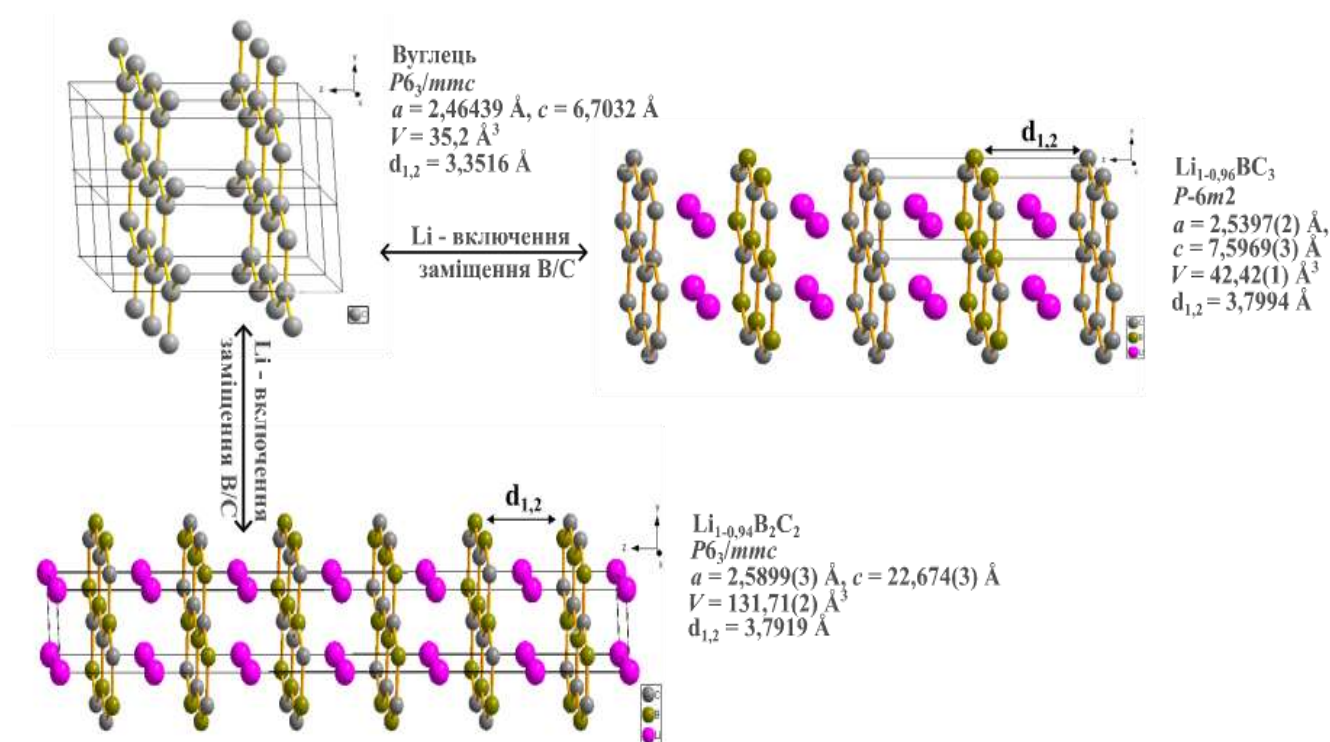
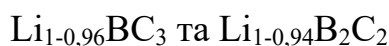


Рис. 5.2 Зв'язок між вуглецевою структурою та структурами сполук:



Щодо кристалічної структури сполуки $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$, для якої характерна більша елементарна комірка, то бачимо послідовну укладку шарів гетероатомного типу {B/C}, де атом C знаходиться в положенні $4f$ (1/3, 2/3, 0,5828(1)) та шару літію, де атом Li1 знаходиться в положенні $2a$ (0, 0, 0), а інший Li2 в положенні $4e$ (0, 0, 0,1655(6)). Міжатомна віддаль між вуглецевим шаром та шаром гетероатомного типу {B/C} в сполуці $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ становить $d_{1,2} = 3,7994 \text{ \AA}$. Для сполуки $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$ міжатомна віддаль між вуглецевими шарами становить $d_{1,2} =$

3,7919 Å. До прикладу, в структурі чистого вуглецю ця величина наступна: $d_{1,2} = 3,3516$ Å. Значення міжплощинної віддалі для графітоподібних шарів є сприятливою для деінтеркаляції/інтеркаляції літію.

5.3 Інтерпретація електронної структури

5.3.1. Інтерпретація електронної структури сполук систем Li–Al і Li–Al–B

Під час заміщення атомів алюмінію атомами бору у електроді із трикомпонентної фази на основі Li_9Al_4 простежуємо кращі результати, ніж в електроді на основі бінарної фази, тому було розраховано електронну густину для бінарної сполуки Li_9Al_4 (рисунок 5.3), щоб встановити тип зв'язку та взаємодію між атомами літію та алюмінію. Електронна густина зміщена до пари атомів Al–Al, сила взаємодії між якими є досить значна ($-i\text{CONP} = 2,285$ eV), тоді як між атомами Li–Al взаємодія є значно меншою ($-i\text{CONP} = 0,435$ eV). Хоча між атомами алюмінію простежується частково ковалентний тип провідності, проте для фази Li_9Al_4 характерний металічний тип провідності, про що свідчить заселеність енергетичних станів на рівні Фермі [134, 135].

Оскільки, атоми бору частково заміщують атоми алюмінію, враховуючи електронегативність цього елемента, прогнозуємо утворення аніону $[\text{Al–B}]^{\delta-}$. Існування такого псевдо аніону спричиняє виникнення позитивного заряду на атомах $\text{Li}^{\delta+}$, що полегшує його деінтеркалювання зі структури. Атоми Li, які розміщені в каналах частково можуть виходити зі структури, оскільки володіють більшою дифузійною здатністю та їх внесок в будову каркасу структури незначний.

У результаті вивчення взаємодії у системі Li–Al–B в області з високим вмістом алюмінію, виявлено сполуку LiAl_3B_x ($x = 0,6$) з кристалічною структурою перовскіту. Зазначимо, що сполуку легше виявити у двофазовій області утвореній твердим розчином на основі алюмінію $\text{Al}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{B}_y$ та LiAl_3B_x .

Варто зауважити, що сполука LiAl_3 термодинамічно нестабільна, проте стабілізується домішками, тому були проведені розрахунки функції електронної

локалізації, а також діаграми густини енергетичних станів для стабілізованої сполуки LiAl_3B [127].

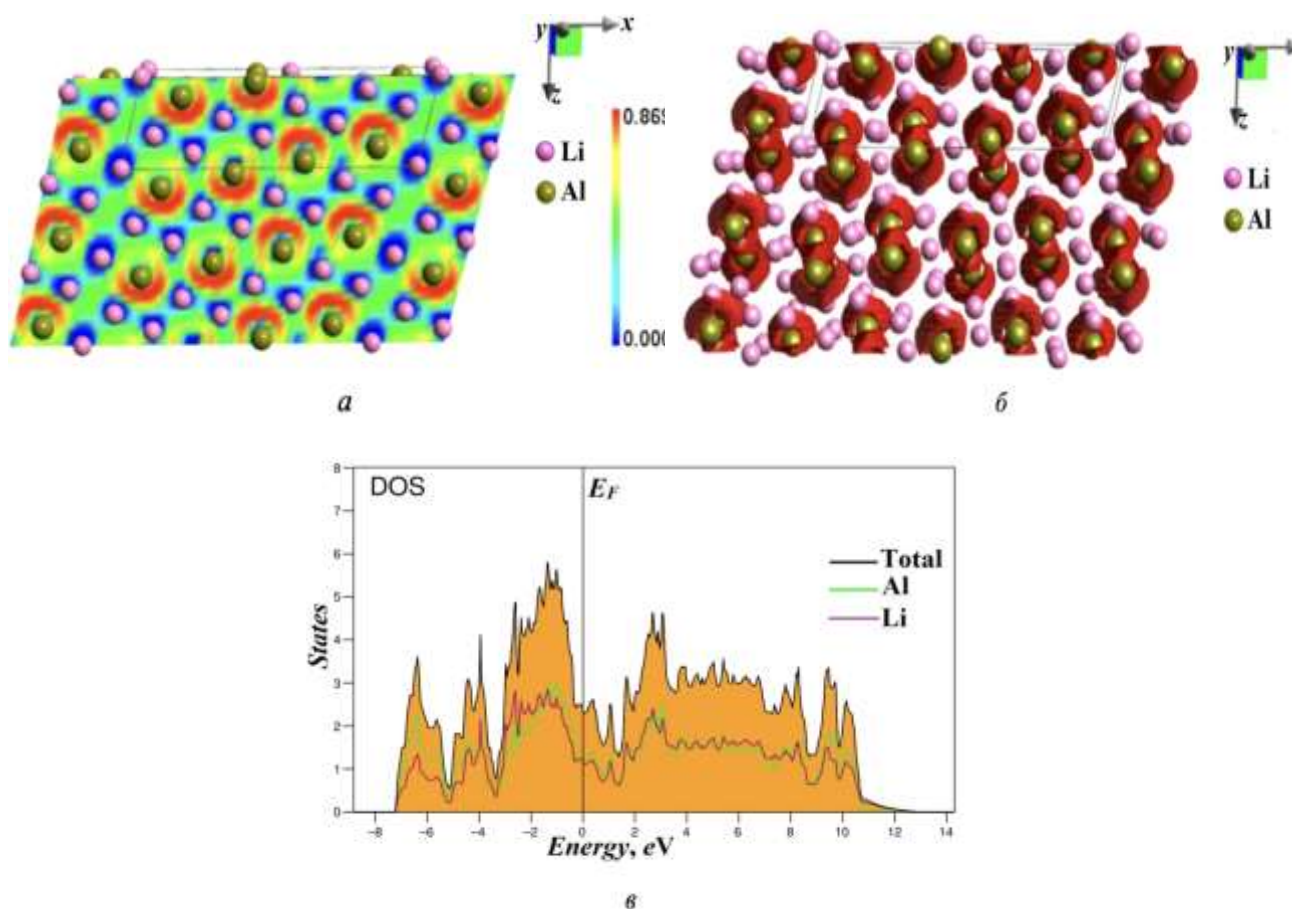


Рис. 5.3 Функція електронної локалізації для сполуки Li_9Al_4 (*a*); зображення ізоповерхні функції електронної локалізації (*б*); діаграма густини енергетичних станів для сполуки Li_9Al_4 (*в*)

На рисунку 5.4 представлено графічне зображення розподілу функції електронної локалізації у кристалічній структурі тернарної сполуки LiAl_3B . Очевидно, що є кореляція між концентруванням електронної густини та значеннями електронегативності для атомів. Атоми літію в сполуках з переважно іонним типом зв'язку перебувають практично в стані катіона $\text{Li}^{\delta+}$. Каркас октаедра утворюють атоми Al, а включення бору, підвищує електронну густину в об'ємі. Найбільше ковалентне зв'язування відбувається між атомами алюмінію та бору: $-i\text{CONP}(\text{Al}-\text{Al}) = 0,401 \text{ eV}$; $-i\text{CONP}(\text{Li}-\text{Al}) = 0,300 \text{ eV}$; $-i\text{CONP}(\text{B}-\text{Al}) = 3,341 \text{ eV}$ [127].

Функція електронної локалізації характеризується найбільшим значенням на атомах бору, що займають центри октаедрів з атомів алюмінію. Таке концентрування виявляється у підвищеній взаємодії між цими атомами та утворенні псевдо-аніону $[Al_6B]^{δ-}$. Зменшення міжатомної віддалі $d_{B-Al} = 2,063 \text{ \AA}$ зумовлене підвищенням енергії взаємодії [127].

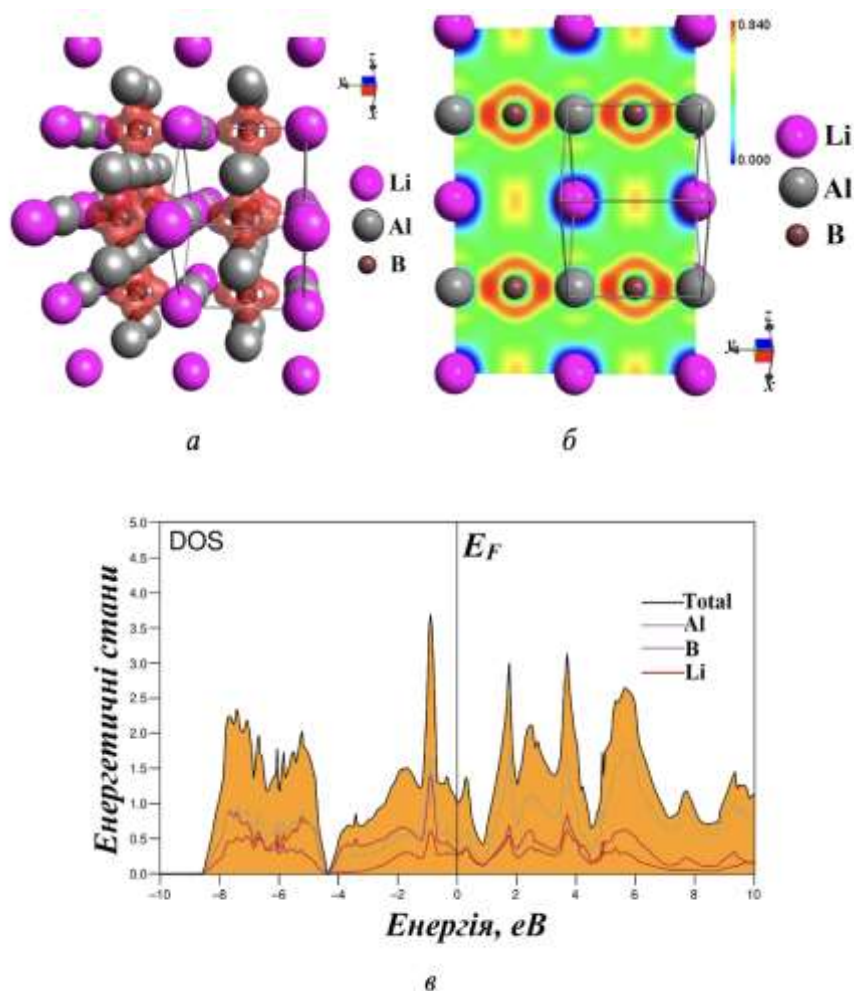


Рис. 5.4 Зображення ізоповхні функції електронної локалізації (а); функція електронної локалізації для сполуки $LiAl_3B$ (б); діаграма густини енергетичних станів для сполуки $LiAl_3B$ (в) [127]

На рисунок 5.4 (а) показано графічне зображення ізоповхні функції електронної локалізації для сполуки $LiAl_3B$. Підвищена ковалентна взаємодія представлена шістьма об'ємними еліпсоїдами. Наведена модель електронної структури є для повністю впорядкованої моделі складу $LiAl_3B$. Можна припустити, що за рахунок частки йонного типу провідності буде збільшуватися

здатність до екстракції літію. Діаграма густини енергетичних станів для сполуки представлена на рисунку 5.4 (в). Завдяки перекриванню індивідуальних енергетичних станів припускаємо, що енергетично вигідною є стабілізація бінарної сполуки LiAl_3 бором. Металічний тип провідності у сполуці є домінуючим, проте з часткою йонно-ковалентного [127].

5.3.2 Інтерпретація функції локалізації електронної густини для сполук системи Li–B–C

Сполука $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$

Детальний аналіз хімічного зв'язку для сполуки $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ проведено з використанням експериментальних даних розрахунку електронної структури і візуалізації з використанням функції електронної локалізації (ELF). Максимальні значення функції електронної локалізації спостерігаємо між атомами бору та карбону. Це добре ілюструє ізоповерхня функції електронної густини (рисунок 5.5) [121].

Рівень Фермі знаходиться в безперервній ДСК області, що вказує на металічний тип провідності у сполуці $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$.

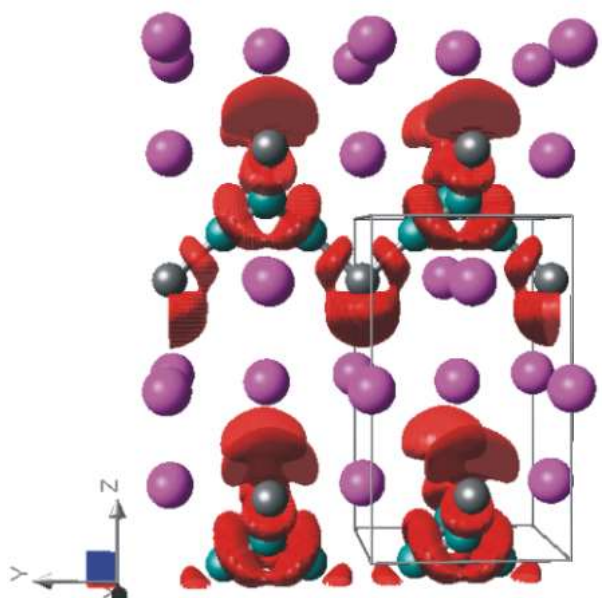


Рис. 5.5 Ізоповерхня функції електронної локалізації (ELF) для атомів літію, бору та карбону (а) у сполуці $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$

Сполука $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$

Хімічний зв'язок для сполуки $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ представлено, виходячи з даних функції електронної локалізації. Атоми Li є позитивно поляризовані, бо значення ELF прямує до нуля, а максимальне значення ELF для сполуки $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ простежується між атомами B–C, C–C (рисунок 5.6) [122, 123].

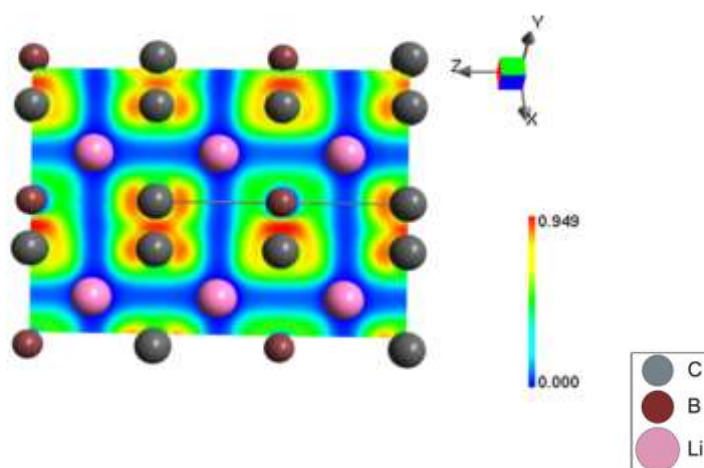


Рис. 5.6 Функція локалізації електронної густини для сполуки $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$

Сполука $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$

Детальний аналіз хімічного зв'язку для сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ проведено з використанням експериментальних даних розрахунку електронної структури і візуалізації з використанням функції електронної локалізації (ELF). На рисунку 5.7 (а) представлена функція електронної локалізації для атомів літію, котрі утворюють гексагональні площини: атоми літію позитивно поляризовані, оскільки значення функції електронної локалізації прямує до нуля, тоді як максимальні значення функції електронної локалізації простежується між атомами бору та карбону (рисунок 5.7, б). Це добре ілюструє ізоповерхня функції електронної густини (рисунок 5.7, в).

Як показали розрахунки, сполука $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ є напівпровідником з шириною забороненої зони 1,92 eV, в якому є міцний ковалентний тип провідності між атомами карбону та бору в шарах, утворених цими атомами.

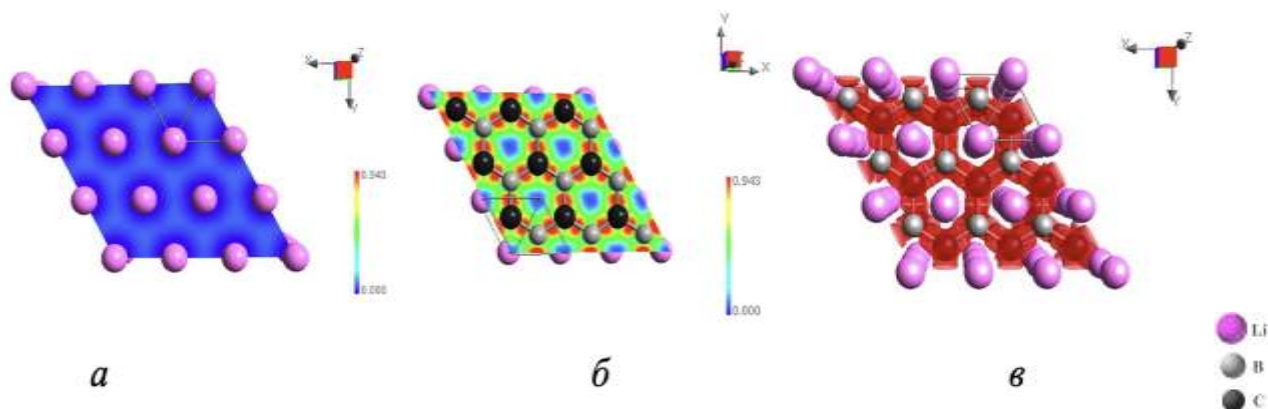


Рис. 5.7 Функція електронної локалізації (ELF) в гексагональній площині атомів літію (*a*) та в гексагональній площині атомів бору та карбону (*б*), а також ізоповерхня функції електронної густини (*в*) в структурі сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$

Для отримання кількісної оцінки міцності зв'язків між різними типами атомів у досліджуваній структурі були пораховано заселеності Гамільтоніанів кристалічних орбіталей (рисунок 5.8).

У таблиці 5.1 приведено довжини та енергії зв'язків в структурі сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$. Значення енергій цілком співпадають із концентрацією електронної густини. Обчислена енергія зв'язку показує різку відмінність для зв'язку B-C у порівнянні з іншими взаємодіями. Отже, в цій структурі атоми бору та карбону зв'язані міцним ковалентним зв'язком, енергія якого на порядок вища за енергію зв'язків Li-B і Li-C та на два порядки вища за енергію зв'язку Li-Li.

Таблиця 5.1 Довжини та енергія зв'язків в структурі сполуки $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Енергія зв'язку, Å
Li-Li	2,752	0,0250
Li-B	2,375	0,2194
Li-C	2,375	0,2878
B-C	1,589	7,8898

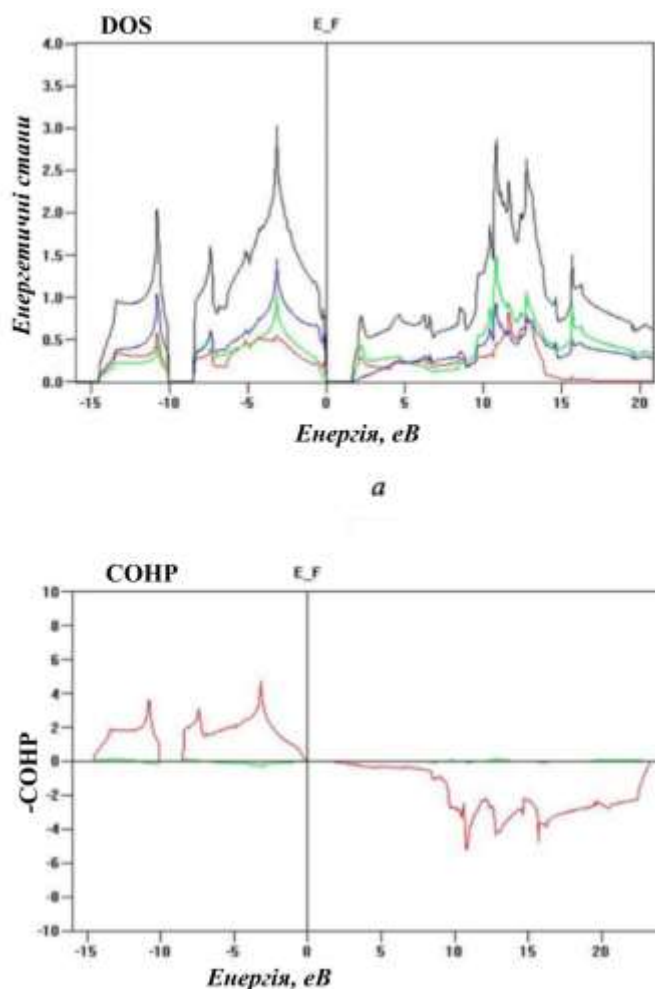


Рис. 5.8 Загальна та часткові проекції густин станів (а) та заселеності кристалічних орбіталей (б) для сполуки LiBC

5.3.3 Інтерпретація функції локалізації електронної густини для сполуки LiAl₃C

Для сполуки LiAl₃C хімічний зв'язок представлено, виходячи з даних функції електронної локалізації. Атоми Li є позитивно поляризовані (Li – є донором електронної густини), бо значення ELF прямує до нуля. Виразно видно, що Карбон стягує на себе електронну густину $ELF = 0,834$. Навколо атомів бору функція

$ELF = 0,400$ – простір є зеленого кольору, що відповідає делокалізованим електронам (рисунок 5.9) [125].

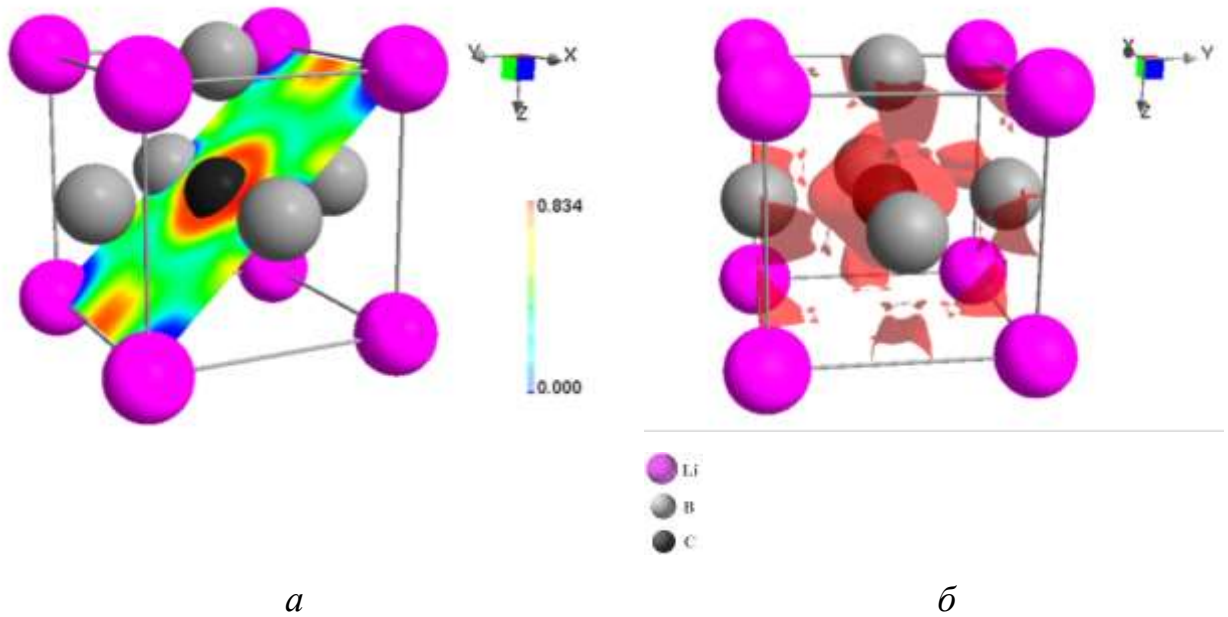


Рис. 5.9 Функція електронної локалізації (ELF) для атомів літію, бору та карбону (а) та ізоповерхня функції електронної густини (б) у сполуці LiAl_3C

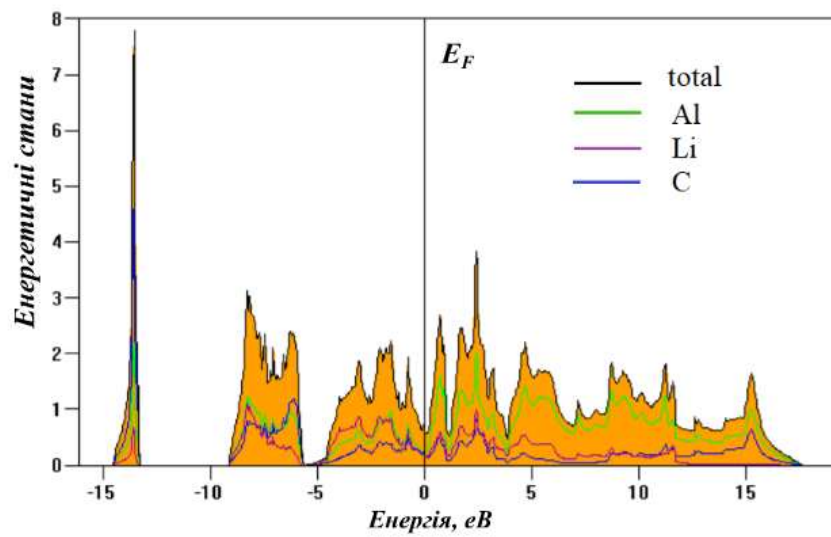


Рис. 5.10 Загальна та часткові проекції густин станів (а) для сполуки LiAl_3C

ВИСНОВКИ

1. Вперше комплексно досліджено потрійну систему Li–B–C і побудовано ізотермічні перерізи діаграми стану при 400 °C та 500 °C. Підтверджено існування сполук LiB_6C , $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$, LiBC та виявлено три нові тернарні сполуки, для яких визначено області гомогенності: $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$, $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$, $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$. Встановлено, що при температурі 500 °C області гомогенності сполук є більшими, у порівнянні з даними при 400 °C. При температурі 500 °C виявлено фазові рівноваги до нової бінарної фази LiB_{25} . Для потрійних систем Li–Al–C (виявлено три нові тернарні сполуки: $\text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$, LiAlC_3 і LiAl_3C_x) та Li–Al–B (виявлено три нові тернарні сполуки: LiAlB , $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$ і LiAl_3B_x) побудовані часткові ізотермічні перерізи діаграми стану при 400 °C. Встановлено існування нової тернарної сполуки $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$ з власним структурним типом.

2. На основі сучасних методів дослідження уточнено відомості про діаграму стану системи B–C. Побудовано доповнену діаграму стану в областях, багатих бором та вуглецем, де спостерігається утворення бінарних фаз B_{25}C та BC_3 . Рентгенівським фазовим аналізом, електронною скануючою мікроскопією та диференційною скануючою калориметрією встановлено, що фаза B_{25}C розкладається на B_4C та B при 1215 °C, а BC_3 розкладається на B_4C і C при 1235 °C.

3. На основі методу рентгенівського структурного аналізу встановлено кристалічну структуру 13 інтерметалічних сполук, для п'яти з них структура досліджена методом монокристала. Бінарні сполуки BC_3 (ПГ $P-6m2$, $a = 2,4588(4)$, $c = 6,770(2)$ Å), LiB_{25} (ПГ $P4_12_12$, $a = 10,1880(7)$, $c = 14,469(1)$ Å), а також тернарні $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ (ПГ $P-6m2$, $a = 2,5397(2)$, $c = 7,5969(3)$ Å), $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$ (ПГ $P6_3/mmc$, $a = 2,5899(4)$, $c = 22,674(3)$ Å), $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ (ПГ $P-4m2$, $a = 4,1402(2)$, $c = 7,1060(12)$ Å), $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$ (ПГ $Pnma$, $a = 8,5660(1)$ Å, $b = 19,7060(1)$ Å, $c = 14,2990(2)$ Å) є власними структурними типами.

4. На основі проведеного електрохімічного делітування для низки бінарних сполук системи Li–Al (LiAl , Li_3Al_2 і Li_9Al_4) виявлено великі значення мобільності літію і вищий потенціал делітування (1,7–0,6 В) для зразку складу $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$

(двофазний (фази Li_3Al_2 і Li_9Al_4), кількість електрохімічно активного літію сягає 1,6 $\text{Li}/\text{ф.о.}$ (12,5 ат. % Li)). Вивчено електрохімічні властивості та вплив бору на мобільність літію у сплавах системи $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$, що містили фази LiAl , Li_3Al_2 і Li_9Al_4 . Тверді розчини заміщення з незначною протяжністю (~ 5 ат. %) утворюються на основі бінарних фаз зі статистичною сумішшю атомів Al і B . Електрод на основі боромісного сплаву $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$ (фази $\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$ і Li_3Al_2) показав найкращі результати за кількістю електрохімічно активного літію (1,8 $\text{Li}/\text{ф.о.}$ або 13,8 ат. % Li). Вивчено процеси електрохімічного делітування у синтезованих Si - та Ge -стабілізованих фазах із кристалічною структурою AuCu_3 і LiAl_3C_x (заповнений СТ $\text{AuCu}_3 - \text{CaTiO}_3$ надструктура). Підтверджено утворення фаз із кубічною симетрією (ПГ $Pm-3m$).

5. Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок до бінарної сполуки $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ збільшує цикльованість електрода, кількість деінтеркальованого літію становить понад 3,8 $\text{Li}/\text{ф.о.}$ Легована бором бінарна сполука $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ як анодний матеріал Li -іонного хімічного джерела струму продемонструвала кількість електрохімічно деінтеркальованого літію 3,2 $\text{Li}/\text{ф.о.}$

6. Встановлено перспективність використання сплавів $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$ у системах накопичення та зберігання водню. Проведено дослідження з поглинання водню для сплаву $\text{Li}_{50}\text{Al}_{25}\text{B}_{25}$. У результаті реакції гідрування утворюється Li_2AlBH_8 ($\text{LiAlH}_4 + \text{LiBH}_4$). Десорбція водню для LiAlH_4 на кінцевій стадії становить 2,6 ваг.% при температурі понад 400 °С, а для LiBH_4 – 3,8 ваг.% за температури 400–500 °С.

7. Інтерпретація результатів розрахунку електронної структури для бінарної сполуки Li_9Al_4 засвідчує, що електронна густина зміщена до пари атомів $\text{Al}-\text{Al}$, міцність зв'язування становить $-i\text{CONP} = 2,285$ eВ. Розрахунки електронної густини для сполуки LiAl_3B показали, що функція електронної локалізації характеризується найбільшим значенням на атомах бору, найбільше ковалентне зв'язування відбувається між атомами алюмінію та бору: $-i\text{CONP}(\text{B}-\text{Al}) = 3,341$ eВ. Для низки тернарних сполук у системі $\text{Li}-\text{B}-\text{C}$ була розрахована функція електронної локалізації. У сполуках $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$, $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ і $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ її

максимальні значення спостерігаються між атомами бору та карбону. Встановлено, що сполука $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$ – напівпровідник з шириною забороненої зони 1,92 eВ, де у шарах, утворених атомами карбону та бору, реалізується міцний ковалентний зв'язок. У сполуці LiAl_3C атом карбону стягує на себе електронну густину ($\text{ELF} = 0,834$), атоми Li є позитивно поляризовані (Li – донор електронної густини), значення ELF прямує до нуля.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кузьма, Ю. Б. (1983). *Кристалохімія боридів*. Львів: Вища школа. Видавн. при ЛНУ ім. І. Франка, 164.
2. Smith, H. G., Berliner, R., Jorgensen, J. D., Nielsen, M., Trivisonno, J. (1990). Pressure effects on the martensitic transformation in metallic lithium. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 41, 1231-1234.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1231>
3. Barrett C. (1956). S. X-ray study of the alkali metals at low temperatures. *Acta Crystallogr.*, 9, 671-677.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X56001790>
4. Berliner, R., Fajen, O., Smith, H. G., Hitterman, R. L. (1986). Neutron powder-diffraction studies of lithium, sodium, and potassium metal. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 40, 12086-12097.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.12086>
5. Smith, H. G., Berliner, R., Jorgensen, J. D., Nielsen, M. B., Trivisonno, J. (1990). Pressure effects on the martensitic transformation in metallic lithium. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 41, 1231-1234.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1231>
6. Hanfland, M., Syassen, K., Christensen, N.E., Novikov, D.L. (2000). New high-pressure phase of lithium. *Nature*, 408, 174-178.
<https://doi.org/10.1038/35041515>
7. Ozolins, V., Majzoub, E. H., Udovic, T. J. (2004). Electronic structure and Rietveld refinement parameters of Ti-doped sodium alanates. *J. Alloys Compd.*, 375, 1-10.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.154>
8. Vlasse, M., Naslain, R., Kasper, J.S., Ploog, K. (1979). Crystal structure of tetragonal boron related to α -AlB₁₂. *J. Solid State Chem.*, 28., 289-301.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90080-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90080-X)

9. Parakhonskiy, G., Dubrovinskaia, N.A., Bykova, E.A., Wirth, R., Dubrovinsky, L.S. (2013). High pressure synthesis and investigation of single crystal of metastable boron phases. *High Pressure Res.*, 33, 673-683.

<https://doi.org/10.1080/08957959.2013.806500>

10. Zarechnaya, E. Y., Dubrovinskaia, N. A., Caracas, R., Merlini, M., Hanfland, M., Filinchuk, Y. E., Chernyshov, D. Y., Dmitriev, V. P., Dubrovinsky, L. S. (2010). Pressure-induced isostructural phase transformation in γ -B₂₈. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater.*, 82 (184111), 1-11.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184111>

11. Hyodo, H., Nezu, A., Soga, K., Kimura, K. (2012). Self-compensation property of β -rhombohedral boron doped with high Li concentration. *Solid State Sci.*, 14, 1578-1583.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.026>

12. Chuvashova, I., Bykova, E.A., Bykov, M., Svitlyk, V., Gasharova, B, Mathis, Y. L., Caracas, R., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N.A. (2017). High-pressure behavior of α -boron studied on single crystal by X-ray diffraction, Raman and IR spectroscopy. *J.Solid State Chem.*, 245, 50-60.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.10.002>

13. Pistidda, C., Napolitano, E., Pottmaier, D., Dornheim, M., Klassen, T., Baricco, M., Enzo, S. (2013). Structural study of new B-rich phase obtained by partial hydrogenation of 2NaH + MgB₂. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 38, 10479-10484.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.025>

14. An, Q., Reddy, K. M., Xie, K. Y., Hemker, K. J., Goddard, W.A. (2016). New ground-state crystal structure of elemental boron. *Phys. Rev. Lett.*, 117 (085501), 1- 6.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.159902>

15. Yuan, W. X., Wu, Q. X., Luo, Z. K., Wu, H. S. (2014). Effects of boron doping on the properties of ultrananocrystalline diamond films. *J. Electron. Mater.*, 43, 1302-1306.

<https://doi.org/10.1007/s11664-014-3062-0>

16. Juarez Arellano, E. A., Schoder, F. A., Avalos Borja, M., Winkle, B., Ayarjargal, L. B., Friedrich, A., Milman, Y. V., Kammler, D. R., Clark, S. M., Yan, J., Koch Muller, M. (2010). Formation of scandium carbides and scandium oxycarbide from the elements at high-(p, T) conditions. *J. Solid State Chem.*, 183, 975-983.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.02.019>

17. Pokropivny, A., Volz, S. (2012) 'C8 phase': Supercubane, tetrahedral, DC-8 or carbon sodalite? *Physica status solid(b)*., 249 (9), 1704-1708.

<https://doi.org/10.1002/pssb.201248185>

18. Wang, Z., Zhao, Y., Zha, C. S., Xue, Q., Downs, R. T., Duan, R. G., Caracas, R., Liao, X. (2008). X-ray induced synthesis of 8H diamond. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*., 20, 3303-3307.

<https://doi.org/10.1002/adma.200800052>

19. Hu, J., Xu J., Somayazulu, M. S., Guo, Q., Hemley, R. J., Mao, H. K. (2002). X-ray diffraction and laser heating: application of a moissanite anvil cell. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14, 10479-10481.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/318>

20. Johnston, R. L., Hoffmann, R. D. (1989). Superdense Carbon, C₈: Supercubane or Analogue of γ -Si. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 810-819.

<https://doi.org/10.1021/ja00185a004>

21. Juarez Arellano, E. A., Crichton, W. A., Ortega Aviles, M., Avalos Borja, M., Winkler, B., Friedrich, A., Wilson, D. J., Koch Muller, M., Knorr, K., Vogel, S. C., Wall, J. J., Reiche, H. (2008). Reaction of rheniums and carbon at high pressures and temperatures. *Z. Kristallogr.*, 223, 482-501.

<https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0054>

22. Salamat, A., McMillan, P. F., Briggs, R., Bouvier, P., Petitgirard, S., Dewaele, A., Cutler, M. E., Cora, F., Daisenberger, D., Garbarino, G. L. (2013). High-pressure structural transformation of Sn up to 138 GPa: Angle-dispersive synchrotron X-ray diffraction study. *Phys. Re. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 88, 1-9.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104104>

23. Tsukeva, E. A., Tsakin, E., Peneva, S. K., Djuneva, K. D. (1989). On the possibility to grow thin tin films with unusual tin structures from the vapour. *Z. Kristallogr.*, 187, 63-70.

<https://doi.org/10.1524/zkri.1989.187.14.63>

24. Allen, W. P., Perepezko, J. H. (1991). Solidification of Undercooled Sn-Sb Peritectic Alloys: Part I. Microstructural Evolution. *Metall. Trans. A.*, 22., 753-764.

25. Kubiak, R. (1986). Evidence for the existence of the γ form of tin. *J. Less Common Met.*, 116(2), 307-311.

[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90663-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90663-6)

26. Neder, R. B, Proffen, Th. (2020). Exact and fast calculation of the X-ray pair distribution function. *J. Appl. Crystallogr.*, 53, 710-721.

<https://doi.org/10.1107/s1600576720004616>

27. Richie, A. D., Johnson, M. B., Niven, J. F., Beekman, M., Nolas, G. S., Gryko, J., White, M. A. (2013). Influence of guest loading on thermal properties of $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ clathrates. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 25(435401).

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/43/435401>

28. Duclos, S. J., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1987). hcp to fcc transition in silicon at 78 GPa and studies to 100 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 775-777.

<https://doi.org/10.1103/physrevlett.58.775>

29. Kurakevych, O. O., Menguy, N., Juhl, S. J., Alem, N., Gervais, C., Godec, Y. L., Crichton, W. A., Guignard, J., Strobel, T. A., Zhang, H., Liu, H., Diogo, C. C., Polian, A. (2016). Synthesis of bulk BC8 silicon allotrope by direct transformation and reduced-pressure chemical pathways. *Inorg. Chem.*, 55, 8943-8950.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01443>

30. Hanfland, M., Schwarz, U., Syassen, K., Takemure, K. (1999). Crystal structure of the high-pressure phase silicon. *VI. Phys. Rev. Lett.*, 82, 1197-1200.

<https://doi.org/10.1103/physrevlett.82.1197>

31. Wang, L., Bao, K., Lou, Z., Liang, G., Zhou, Q. (2016). Chemical synthesis of germanium nanoparticles with uniform size as anode materials for lithium ion batteries. *Dalton Trans.*, 45(7), 2814-2817.

<https://doi.org/10.1039/c5dt04749h>

32. Nelmes, R. J., McMahon, M. I., Wright, N. G., Allan, D. R., Loveday, J. S. (1993). Stability and crystal structure of BC8 germanium. *Phys. Rev. B.*, 48(13), 9883-9886.

<https://doi.org/10.1103/physrevb.48.9883>

33. Takemure, K., Schwarz, U., Syassen, K., Handfland, M., Christensen, N. E., Novikov, D. L., Loa, I. (2000). High-pressure Cmca and hcp phases of germanium. *Phys. Rev. B.*, 62(16), R10603-R10606.

<https://doi.org/10.1103/physrevb.62.r10603>

34. Kiefer, F., Hlukhyy, V. H., Karttunen, A. J., Fassler, T. F., Gold, C., Scheidt, E. W., Scherer, W., Nylen, J., Haussermann, U. (2010). Synthesis, structure, and electronic properties of 4H-germanium. *J. Mater. Chem.*, 20(9), 1780-1786.

<https://doi.org/10.1039/b921575a>

35. Voronin, G. A., Pantea, C., Zerda, T. W., Zhang, J., Wang, L., Zhao, Y. (2013) In situ X-ray diffraction study of germanium at pressures up to 11 GPa and temperatures up to 950 K. *J. Phys. Chem. Solids.*, 64(11), 2113-2119.

36. Wosylus, A., Prots, Y. M., Schnelle, W., Handfland, M., Schwarz, U. (2018). Crystal Structure Refinements of Ge(tP12), Physical Properties and Pressure-induced Phase Transformation $\text{Ge}(tP12) \leftrightarrow \text{Ge}(tI4)$. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 63(6), 608-614.

37. Emsley, J. (1991). *The Elements*. (2th ed.). Oxford: University Press.

[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(93\)80295-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(93)80295-3)

38. Massalski, T. B., Okamoto H. (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio, USA: ASM International, Materials Park.

<https://doi.org/10.1002/adma.19910031215>

39. Juza, R., Wehle, V. (1965) Kristallstruktur des Lithiumcarbids. *Naturwissenschaften.*, 52, 537

<https://doi.org/10.1007/bf00645818>

40. Ruschewitz, U., Pöttgen, R. (1999). Structural Phase Transition in Li_2C_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625(10), 1599.

[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3749\(199910\)625:10%3C1599::aid-zaac1599%3E3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3749(199910)625:10%3C1599::aid-zaac1599%3E3.0.co;2-j)

41. Secrist, D.R., Wisnyi, L.G. (1962). The unit cell and space group of Li_2C_2 . *Acta Crystallogr.*, 15, 1042.

<https://doi.org/10.1107/s0365110x62002650>

42. Baran, V., Dolotko, O., Muhlbauer, M. J., Senyshyn, A., Ehrenberg, H. (2018). Thermal structural behavior of electrode in Li-ion battery studied in operando. *J. Electrochem.*, 165, A1975-A1982.

<https://doi.org/10.1149/2.1441809jes>

43. Larson, A. C. (1986). Comments concerning the crystal structure of B_4C . *AIP Conf. Proc.*, 140, 109-113.

<https://doi.org/10.1063/1.35619>

44. Secrist, D.P.(1967). Compound formation in the systems lithium-carbon and lithium-boron. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50(10), 520-523.

<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb14985.x>

45. Naslain, R., Etorneau, J., Hagemmuller, P. (1977). *Boron and refractory borides*. Berlin:Springer-Verlag.

https://doi.org/10.1007/978-3-642-66620-9_16

46. Wang, F. E., Mitchell, M. A., Sutula, R. A. e.a (1978). Crystal structure study of a new compound Li_5B_4 . *J. Less-Common Metals.*, 61, 237-251.

[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90219-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90219-9)

47. Milashius V., Pavlyuk V., Dmytriv G., Ehrenberg H. (2018). Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorg. Chem. Front.* 5(4), 858-863.

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

48. Liu, Z., Huang, B., Li, Z. (2000). Crystal structure and morphology of a new compound LiB . *J. Alloys Compd.*, 311, 256-264.

[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01076-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01076-8)

49. Mair, G., Von Schnering, H. G., Wörle, M., Nesper, R. (199). Dilithium hexaboride Li_2B_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625(7), 1207-1211.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)15213749\(199907\)625:7<1207::AIDZAAC1207>](https://doi.org/10.1002/(SICI)15213749(199907)625:7<1207::AIDZAAC1207>)

3.0.CO;2-9

50. Mair, G., Von Schnering, H. G., Nesper, R. (1985). Li_3B_{14} – first crystalline binary lithium boron compound and its topotactical redox reaction with water. *Mater. Sci. Monogr.*, 28, 861-862.

51. Kozlov, A., Seyring, M., Drüe, M., Rettenmayr, M. and Schmid-Fetzer, R. (2013). The Li–C phase equilibria. *Int. J. Mater. Res.*, 104, 1066.

<https://doi.org/10.3139/146.110960>

52. Kishio, K., Brittain, J. O. (1981). Phase Stability of Doped β -LiAl. *Mater. Sci. Eng.*, 49(1), 1-6.

[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(81\)90144-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(81)90144-0)

53. Yoshi Yama, T., Hasebe, K., Mannami, M. (1968). Al_3Li superlattice in Al – 4.5 wt. % Li alloy. *Phys. Soc. Jpn.*, 25, 908.

<https://doi.org/10.1143/JPSJ.25.908>

54. Brun, T. O., Susman, S., Dejus, R., Granéli, B., Sköld, K. (1983). Ordering of vacancies in LiAl. *Solid State Commun.*, 45, 721-724.

[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90241-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90241-7)

55. Villars, P., Cenzual, K., Daams, J., Gladyshevskii, R., Shcherban, O. e.a. (2007). Structure Types. Part 5: Space Groups (173) $P6_3$ - (166) $R-3m$. Li_3Al_2 . *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 43A5*.

https://doi.org/10.1007/978-3-540-46933-9_386

56. Hansen, D.A., Smith, J. F. (1968). The Structure of Li_9Al_4 . *Acta Crystallogr. B.*, 24, 913-918.

<https://doi.org/10.1107/S0567740868003407>

57. Puhakainen, K., Borström, M., Thomas, L., Groy, Häussermann, U. (2010). A new phase in system lithium-aluminium: Characterization of orthorhombic Li_2Al . *J. Solid State Chem.*, 183(11), 2528-2533.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.029>

58. Felten, E. J. (1956). The Preparation of Aluminum Diboride, AlB_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5977-5978.

59. Kasper, J. S., Vlasse, M., Naslain, R. (1977). The α -AlB₁₂ structure. *J. Solid State Chem.*, 20, 281-285.

[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90164-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90164-5)

60. Higashi, I., Iwasaki, H., Ito, T., Lundström, T., Okada, S., Tergenius, L. E. (1989). Single-Crystal X-ray Diffraction Study of AlB₃ of the β -Rhombohedral Boron Structure. *J. Solid State Chem.*, 82(2), 230-238.

[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90287-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90287-9)

61. Stearns, L. A., Gryko, J., Diefenbacher, J., Ramachandran, G. K., McMillan, P. F. (2003). Lithium Monosilicide (LiSi), a low-dimensional silicon-based material prepared by high pressure synthesis: NMR and vibrational spectroscopy and electrical properties characterization. *J. Solid State Chem.*, 173, 251-258.

[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00045-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00045-8)

62. Schafer, H., Axel, H., Weiss, A. (1965). Neue Phasen im System Lithium-Silicium. *Z. Naturforsch.*, 20, 1302.

63. Axel, H., Schafer, H., Weiss, A. (1965). Die Kristallstruktur von Lithiumsilicid Li₂Si. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 77(8), 379-380

<https://doi.org/10.1002/ange.19650770809>

64. Zeilinger, M., Fassler, T. F. (2013). Revision of the Li₁₃Si₄. *Acta Crystallogr. E.*, 69, i81-i82.

<https://doi.org/10.1107/S1600536813029759>

65. John Wen, C., Robertt, A. (1981). Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *J. Solid State Chem.*, 37(3), 271-278.

[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90487-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90487-4)

66. Zeilinger, M., Baran, V. V., Wullen, L., Haussermann, U., Fassler T.F. (2013). Stabilizing the phase Li₁₅Si₄ through lithium-aluminium substitution in Li_{15-x}Al_xSi₄ (0.4 < x < 0.8) – Single Crystal X-ray Structure Determination of Li₁₅Si₄ and Li_{14,37}Al_{0,63}Si₄. *Chem. Mater.*, 25(20), 4113-4121.

<https://doi.org/10.1021/cm402721n>

67. Helena Braga, M., Debski, A., Gasior, W. (2014). Li–Si phase diagram: Enthalpy of mixing, thermodynamic stability, and coherent assessment. *Journal of Alloys and Compounds.*, 616, 581-593.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.212>
68. Zeilinger, M., Benson, D. E., Haussermann, U., Fassler, T. F. (2013). Single crystal growth and thermodynamic stability of $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$. *Chem. Mater.*, 25(9), 1960-1967.
<https://doi.org/10.1021/cm400612k>
69. Debski, A., Zakulski, W., Major, L., Goral, A., Gasior, W. (2013). Enthalpy of formation of the $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ intermetallic compound. *Thermochim. Acta.*, 551(10), 53-56.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.015>
70. Li, D., Furtauer, S., Flandorfer, H., Cupid, D. M. (2014). Thermodynamic assessment and experimental investigation of the Li-Sn system. *Calphad*, 47, 181-195.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.09.002>
71. Tarasuik, I. (2016). The solubility of silicon in Li-Sn binary phases. *Chem. Met. Alloys.*, 9, 92-97.
<https://doi.org/10.30970/cma9.0345>
72. Blasé, W., Cordier, G. (1990). Crystal structure of β -Lithium stannide, β -LiSn. *Z.Kristallogr.*, 193, 317-318.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1990.193.3-4.317>
73. Furtauer, S., Effenberger, S., Flandorfer, H.S. (2015). New intermetallic phases in the Cu–Li–Sn system. *Z.Kristallogr. Cryst. Mater.*, 231(2), 79-87.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2015-1884>
74. Ronnebro, E., Yin, J., Kitano, A., Wada, M., Tanase, S., Sakai, T. (2005). Reaction mechanism of $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ nanocomposite electrode for advanced Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 152, A152-A157.
<https://doi.org/10.1149/1.1827597>
75. Gladyshevskii, E. I., Oleksiv, G. I., Krypyakevych, P. I. (1964). New examples of the structural type $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 9, 269-271.
76. Zeilinger, M., Fassler, T. F. (2014). Structural and thermodynamic similarities of phases in the Li– t (Tt = Si, Ge) Systems: Redetermination of the Lithium-Rich Side

of the Li–Ge Phase Diagram and Crystal Structures of $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4,0-x}\text{Ge}_x$ for $x = 2,3; 3,1; 3,5$ and 4 as well as $\text{Li}_{4,1}\text{Ge}$. *Dalton Trans.*, 43, 14959-14970.

<https://doi.org/10.1039/C4DT00743C>

77. Doplika A., Childs, A., Bober, S., Chan, C. K. (2020). Understanding the amorphous lithation pathway of the type I $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$ clathrate with synchrotron X-ray characterization. *Chem. Mater.*, 32(21), P. 9444-9457.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03641>

78. Pavlyuk, V., Stetskiv, A. O., Rozdzyńska, B., Kielbik. (2013). The isothermal section of the phase diagram of Li–La–Ge ternary system at 400 °C. *Intermetallics*, 43, 29-37.

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.002>

79. Scherf, L. M., Riphhaus, N., Fassler, T. F. (2016). Site-specific substitution preferences in the solid solution $\text{Li}_{12}\text{Si}_{7-x}\text{Ge}_x$, $\text{Li}_{12-y}\text{Na}_y\text{Si}_7$, $\text{NaLiSi}_{8-z}\text{Ge}_z$ and $\text{Li}_3\text{NaSi}_{6-z}\text{Ge}_z$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 642, 1143-1151.

<https://doi.org/10.1002/zaac.201600259>

80. Kiefer, F., Fassler, T. F. (2011). Synthesis and revised structure of the Zintl phase $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. *Solid State Sci.*, 13(3), 636-640.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.038>

81. Wald, F., Stormont, R. W. (1965). Investigations on constitution of certain binary boron-metal systems. *J. Less-Common Met.*, 9(6), 423-433.

82. Olesinki, R.W., Abbaschain, G. J. (1984). The B–Ge (Boron-Germanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5, 476-478.

<https://doi.org/10.1007/bf02872899>

83. Zhuravlev, N.N. (1956). Determination of the structure of SiB_6 by X-ray diffraction. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1, 524-526.

84. Celotti, G., Nobili, D., Ostoja, P. (1974). Lattice parameter study of silicon uniformly with boron and phosphorus. *J. Mater. Sci.*, 9, 821-828.

<https://doi.org/10.1007/bf00761802>

85. Magnusson, B., Brosset, C. (1962). The Crystal Structure of $\text{B}_{2,89}\text{Si}$. *Acta Chem. Scand.*, 16, 449-455.

<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.16-0449>

86. Salvador, J.R., Bilc, D. I., Mahanti, S. D., Kanatzidis, M. G. (2003). Stabilization of β -SiB₃ from liquid Ga: A Boron-Rich binary semiconductor temperature air oxidation *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1929-1932.

<https://doi.org/10.1002/anie.200219986>

87. Jianmeng, J., Kai, T., Jafar, S. (2021). High temperature interaction between Si–B alloys and Si₃N₄. *Ceramics International.*, 47(10A), 13837-13844.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.249>

88. Murra, J. L., McAlister, A. J. (1984) The Al–Si (Aluminum-Silicon). *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, 5, 74-84.

89. Viennois, R., Esmilaire, R., Perriere, L., Haidoux, A., Alleno, E., Beaudhuin, M. (2017). Crystal structure, stability, and physical properties of metastable electron-poor narrow-gap AlGe semiconductor. *Inorg. Chem.*, 56(19), 11591-11602.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01318>

90. Vincent, R., Exelby, D. R. (1995). Structure Determination of a Rhombohedral Al-Ge Phase by CBED and X-ray Powder Diffraction. *Acta Crystallogr.*, A51, 801-809.

<https://doi.org/10.1107/S0108767395006404>

91. McAlister, A. J., Kahan, D. J. (1983). The Al–Sn (Aluminium-Tin) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4, 410-414.

<https://doi.org/10.1007/BF02868095>

92. Sridharan, S., Nowotn, H. (1983). Studies in the ternary system Ti–Ta–Al and in the quaternary system Ti–Ta–Al–C. *Z. Metallkd.*, 74, 468-472.

<https://doi.org/10.1515/ijmr-1983-740711>

93. Wörle, M., Nesper, R., Mair, G., Von, H.G. (1995). Schnering LiBC – ein vollständig interkalierter Heterographit. *Z. Anorg. Allg. Chem. Bd.*, 621, 1153–1159.

<https://doi.org/10.1002/zaac.19956210707>

94. Vojteer, N., Hillebrech, H. (2006). Li₂B₁₂C₂ and LiB₁₃C₂: colorless boron-rich boride carbides of lithium. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(1), 165-168.

<https://doi.org/10.1002/anie.200502325>

95. Higashi, I. (1981). The crystal structure of LiAlB_{14} . *J. Less Common Metals.*, 82, 317-323.

[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90234-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90234-4)

96. Павлюк, В. В., Бодак, О. І., Дмитрів, Г. С. (1992). Взаємодія компонентів в системах $\text{Li}-\{\text{Mg}, \text{Al}\}-\text{Si}$. *ВКР. ХІМ. ЖУРН.*, 58(9), 735–737.

97. Schuster, H.-U., Hinterkeuser, H.-W., Schafer, W., Will, G. (1976). Neutronenbeugung untersuchungen der phasen LiAlSi und LiAlGe . *Z. Naturforsch.*, B, 31, 1540-1541.

98. Blessing, J. (1978). Synthese und Studium der ternäre Phasen von Li mit Elementen der 3 und 4 Subgruppen. *Thesis University Cologne*, 167.

99. Spina, L., Jia, Y. Z, Ducourant, B., Tillard, M., Belin, C. H. E. (2003). Compositional and structural variations in the ternary system $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$. *Z. Kristallogr.*, 218, 740-746.

<https://doi.org/10.1524/zkri.218.11.740.20305>

100. Kevorkov, D. G., Grobner, J., Fetzer Schmid. (2001). The $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$ system. A new structure type $\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$ and the ternary solid-state phase equilibria. *J. Solid State Chem.*, 156(2), 500-505.

<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9030>

101. Pavlyuk, V. V., Dmytriv, G. D., Starodub, P. K. (1992). Crystal structure of compounds in the system $\text{Li}-M-X$ ($M = \text{Mg}, \text{Al}$; $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). *Tezisy Dokl. Sov. Kristallochim. Neorg. Koord. Soeden.*, 210.

102. Pavlyuk, V. V., Dmytriv, G. D., Tarasiuk, I., Ehrenberg, H. (2017). $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$ as a new ordered superstructure of the $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ type. *Acta Crystallogr. C*, 73(4), 337-342.

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

103. Dmytriv, G., Pavlyuk, V. V., Tarasiuk, I., Ehrenberg, H. (2016). Crystal and electronic structure of $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. *Abstr. 13th Int. Conf. Crystal Chem. Intermet. Compd.*, 85.

104. Kishio, K., Brittain, J. O. (1981). Phase Stability of Doped $\beta\text{-LiAl}$. *Meter. Sci. Eng.*, 49, P1-P6.

[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(81\)90144-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(81)90144-0)

105. Besenhard, Jürgen O (Ed.). (1991). *Handbook of battery materials* (1st ed.). USA: Oak Ridge National Laboratory.
<https://doi.org/10.1002/9783527637188>
106. Бодак, О. І., Павлюк, В. В. (1992). Сплави літія для анодів хімічних джерел струму. *Тез. допов. II Всесоюзн. Конф. “Літієві джерела струму”*, 25-26.
107. Павлюк., В. В., Бодак, О. І. (1992). Дослідження та отримання сплавів для анодів хімічних джерел струму з органічними електролітами. *Тез. допов. II Всесоюзн. Конф. “Літієві джерела струму”*, 78.
108. Zuttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C. (2003). LiBH_4 a new hydrogen storage material. *J Power Sources*, 118, 1-7.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00054-5)
109. Lai, Q., Paskevicius, M., Sheppard, D. A., Buckley, C. E., Thornton, A.W., Hill, M. R., et al. Hydrogen storage materials for mobile and stationary applications: current state of the art. *ChemSusChem.*, 2015, 8(17), 2789-2825.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201500231>
110. Pecharsky, V. K., Zvalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Second Edition. Publisher: Springer, 741.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0_6
111. Kraus, W., Nolze, G. (1999). *POWDER CELL for Windows*. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing.
112. Rodriguez-Carvajal, J. (1990). *FullProf. A Program for Rietveld Refinement and Pattern Machining Analysis*. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. France: Toulouse, 127.
113. Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J.Appl. Cryst.*, 2, 65–71.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>
114. *CrysalisRed, CCD data reduction GUI, version 1.171.29.2*, Oxford Diffraction Poland Sp., 2005.

115. Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement and SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*. Germany: University of Göttingen.

116. Лабораторія Mtech. (2009). *Нова версія двоканального гальваностата MTech G410-2 для дослідження хімічних джерел струму*. Україна: Львів.

<http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.

117. Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B.*, 12(8), 3060-3083.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>

118. Andersen, O. K., Jepsen, O. (1984). Explicit, first-principles tight-binding theory. *Phys. Rev. B.*, 53, 2571-2574.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2571>

119. Andersen, O. K., Pawłowska, Z., Jepsen, O. (1986). Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si. *Phys. Rev. B.*, 34(8), 5253-5269.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5253>

120. Milashius, V., Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2018). Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorganic chemistry frontiers*, 5, 853-863.

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

121. Pavlyuk, V., Milashys, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2015). A new tetragonal structure type for Li₂B₂C. *Acta Crystallographica Section C*, 71(1), 39-43.

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

122. Milashius, V., Kordan, V., Pavlyuk, V. (25-27 September 2023). *A compositional and structural refinements for Li–B–C phases*. Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P25.

123. Milashius, V., Pavlyuk, V., Kluzia, K., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2017). LiBC₃: a new borocarbide based on the grapheme and heterographene networks. *Acta Cryst. C*, 73, 984-989.

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

124. Мілашюс, В., Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2019). *Електрохімічний синтез сполуки LiB_{25}* . Зб. наук. праць XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, Львів, НЗІ.

125. Ali, M. M., Islam, A. K. M. A., Aftabuzzaman, M., Parvin, F. (2010). Superconductivity in diamond-like BC_3 phase. *J. Sci. Res.*, 2(2), 203.

<https://doi.org/10.3329/jsr.v2i2.2638>

126. Milashius, V., Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (25-27 September 2023). *Electronic structure of $LiAl_3C_x$ compound and electrochemical delithiation of the related phases*. Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P56.

127. Кордан, В., Мілашюс, В., Тарасюк, І., Павлюк, В. (2023). Електронна структура сполуки $LiAl_3B_x$. Вплив бору на деінтеркаляцію літію. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 64, 64-72.

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

128. Nesper, R., Schnering, H. G., Curda. (1986). $Li_{12}Si_7$, eine Verbindung mit trigonal-planaren Si_4 -Clustern und isometrischen Si_5 -Ringern. *Chemische Berichte*, 119(12), 3576-3590.

<https://doi.org/10.1002/cber.19861191207>

129. Lindsay, M. J., Wang, G.X., Liu, H. K. (2003). Al-based anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources.*, 119, 84-87.

[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00130-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00130-7)

130. Sun, Z. H., Chen, Z. F., Fu, Q. W., Jiang, X. Y. (2017). Aluminum alloy anode materials for Li-ion batteries. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.*, 182, 1-6.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/182/1/012011>

131. Su, Y. C., Yan, J., Lu, P. T. (2006). Thermodynamic analysis and experimental research on Li intercalation reactions of the intermetallic compound Al_2Cu . *Solid State Ionics.*, 177, 507-513.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.007>

132. Rao, B. M. L., Francis, R. W., Christopher, H. A. (1977). Lithium–Aluminum Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 1977, 124(10), 1490-1492.

<https://doi.org/10.1149/1.2133098>

133. Кордан, В., Мілашюс, В., Тарасюк, І., Павлюк, В. (2021). Електрохімічне делітування бінарних LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 та легованих бором фаз. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 62, 77-87.
134. Milashius, V. E., Kordan, V. M., Pavlyuk, V. V. (2018). *Вплив бору на процес делітування фази $\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$* . Тези допов. XX Укр. конф. неорган. хімії, Дніпро, 176.
135. Milashius, V., Kordan, V., Tarasiuk, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2019). Influence of boron on the electrochemical delithiation of Li_xAl_y phases. *Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd.*, Lviv, 142.
136. Vlasse, M., Naslain, R., Kasper, J. S., Ploog, K. (1979). Crystal Structure of Tetragonal Boron Related to $\alpha\text{-AlB}_{12}$. *J. Solid State Chem.*, 28, 289-301.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90080-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90080-X)
137. Milashius, V., Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (21-23 March 2023). *Synthesis and electronical delithiation of $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ doped by boron*. Book Abs. III Int. (XVI Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems”, Vinnytsia, 34.
138. Мілашюс, В., Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2023). *Синтез та фазовий склад композиту $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ на основі та вуглецевих нанотрубок*. Зб. наук. праць XIX Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2023”, Н30.
139. Kirfel, A., Gupta, A., Will, G. (1979). The nature of chemical bonding in boron carbide, B_{13}C_2 . *Acta Cryst.*, B35, 1052-1059.
<https://doi.org/10.1107/S0567740879005562>
140. Mair, G., Schnering, H.G., Worle, M., Nesper, R. (1999). Dilithium Hexaboride, Li_2B_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625, 1207-1211.
141. Andersson, S., Lundström, T., Andresen, A. F. & Pearson, W. B. (1968). The crystal structure of CrB_4 . *Acta Chem. Scand.* 22, 3103-3110.
142. Zalkin, A. & Templeton, D. H. (1950). Compounds of Thorium and Boron. *J. Chem. Phys.* 18(3), 391-392.
143. Duijn, J. van, Suzuki, K. & Attfield, J. P. (2000). Boron – Carbon Order in CeB_2C_2 . *Angew. Chem. Int.* 2000., 39, 365-366.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000117\)39:2<365::AID-ANIE365>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000117)39:2<365::AID-ANIE365>3.0.CO;2-Q)

144. Bauer, J. Der, Nowotny, H. (1971). Dreistoff Yttrium–Bor–Kohlenstoff. *Monatsh. Chem.*, 102, 1129-1145.

<https://doi.org/10.1007/BF00909940>

СПИСОК ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ
ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Pavlyuk, V., **Milashys, V.**, Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2015). A new tetragonal structure type for $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. *Acta Cryst. C*, 71(1), 39-43.

DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614025510> **Квартиль – Q3**;
Особистий внесок здобувача: аналіз дифрактограм, побудова елементарної комірки та координаційних многогранників для сполуки, спільно з авторами; розрахунок функції електронної локалізації, спільно з проф. Павлюк В.В. та доц. Дмитрів Г.С., обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалося за участю усіх авторів.

2. **Milashius, V.**, Pavlyuk, V., Kluzia, K., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2017). LiBC_3 : a new borocarbide based on the grapheme and heterographene networks. *Acta Cryst. C*, 73, 984-989.

DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229617015182>. **Квартиль – Q1**;
Особистий внесок здобувача: синтез зразків; побудова елементарної комірки та координаційних многогранників для сполуки спільно з авторами; розрахунок функції електронної локалізації спільно з проф. Павлюком В.В. та доц. Дмитрів Г.С.; дослідження фізичних властивостей деяких фаз було проведено спільно з проф. Г. Еренбергом в Інституті IAM-ESS; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалося за участю усіх авторів.

3. **Milashius, V.**, Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2018). Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorganic chemistry frontiers*, 5, 853-863.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C7QI00787F>. **Квартиль – Q1**; *Особистий внесок здобувача:* синтез зразків; аналіз дифрактограм; аналіз даних ДСК та СЕМ спільно з проф. Павлюком В.В та проф. Г. Еренбергом в Інституті IAM-ESS; представлення доповненої подвійної діаграми стану системи B–C відповідно до отриманих досліджень спільно з проф. Павлюком В.В; побудова ізотермічного

перетину системи; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалося за участю усіх авторів.

4. Кордан, В., Мілашюс, В., Тарасюк, І., Павлюк, В. (2021). Електрохімічне делітування бінарних LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 та легованих бором фаз. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 62, 77-87.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.077>. *Особистий внесок здобувача* синтез зразків; проведення рентгенівської дифракції порошків та аналіз дифрактограм; отримання СЕМ-зображень зразків спільно з наук. сп. Корданом В.М. та к.х.н., наук.сп. Тарасюком І.І.; проведення електрохімічних досліджень здійснювалися спільно з наук. сп. Корданом В.М.; обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося за участі усіх авторів.

5. Кордан, В., Мілашюс, В., Тарасюк, І., Павлюк, В. (2023). Електронна структура сполуки LiAl_3B_x . Вплив бору на деінтеркаляцію літію. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 64, 64-72.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.064>. *Особистий внесок здобувача*: синтез зразків; проведення рентгенівської дифракції порошків та аналіз отриманих дифрактограм; отримання СЕМ-зображень зразків спільно з наук. сп. Корданом В.М.; електрохімічні дослідження здійснювалися спільно з наук. сп. Корданом В.М.; розрахунок функції електронної локалізації для сполуки, зображення ізоповерхні функції електронної локалізації, діаграми густини енергетичних станів для сполуки здійснювалися спільно з проф. Павлюком В.В.; обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося за участю усіх авторів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Мілашюс, В., Дмитрів, Г., Тарасюк, І., Павлюк, В. (2013). *Структурні дослідження фаз системи Li–B–C*. Зб. наук. праць XIV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів, Н85. (Очна участь, стендова доповідь).

2. **Milashius, V.**, Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2017). *New hexagonal structure type of $LiBC_3$* . Зб. наук. праць XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, Львів, Н20. (Очна участь, стендова доповідь).

3. **Milashius, V.**, Kordan, V., Pavlyuk, V., Dmytriv, G. (2018). *Electrochemical delithiation of $LiAl$ and Li_3Al_2 phases*. Book Abs XXI Int. Sem. Phys. Chem. Solids, Częstochowa, 53. (Очна участь, стендова доповідь).

4. **Мілашюс, В.**, Кордан, В., Павлюк, В. (2018). *Вплив бору на процес делітування фази $Li_9Al_{4-x}B_x$* . Тези допов. XX Укр. конф. неорган. хімії, Дніпро, 176. (Заочна участь).

5. **Мілашюс, В.**, Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2019). *Електрохімічний синтез сполуки LiB_{25}* . Зб. наук. праць XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, Львів, Н31. (Очна участь, стендова доповідь).

6. **Milashius, V.**, Kordan, V., Tarasiuk, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2019). *Influence of boron on the electrochemical delithiation of the Li_xAl_y phases*. Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd., Lviv, 142. (Очна участь, стендова доповідь).

7. **Milashius, V.**, Kordan, V., Gubay, A., Tarasiuk, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2020). *Crystal and electronic structure of LiB_xAl_3* . Book Abstr. III Int. (XIII Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems”, Vinnytsia, 55. (Заочна участь).

8. **Milashius, V.**, Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (2023). *Synthesis and electronical delithiation of $Li_{17}Sn_4$ doped by boron*. Book Abs. III Int. (XVI Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems”, Vinnytsia, 34. (Заочна участь).

9. **Мілашюс, В.**, Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2023). *Синтез та фазовий склад композиту $Li_{17}Sn_4$ на основі та вуглецевих нанотрубок*. Зб. наук. праць XIX Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2023”, Н30. (Очна участь, стендова доповідь).

10. **Milashius, V.**, Kordan, V., Pavlyuk, V. (2023). *A compositional and structural refinements for Li–B–C phases*. Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P25. (Дистанційна участь, стендова доповідь).

11. **Milashius, V.**, Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (2023). *Electronic structure of $LiAl_3C_x$ compound and electrochemical delithiation of the related phases*. Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P56. (Дистанційна участь, стендова доповідь).

**Результати роботи також апробовані
на таких звітних конференціях хімічного факультету
Львівського національного університету імені Івана Франка**

1. Асп. Мілашюс В. “Нові фази та кристалічна структура сполук у системі Li–B–C” / Асп. В. Мілашюс, проф. В. Павлюк, доц. Г. Дмитрів // Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2016 рік (Секція хімічних наук, підсекція неорганічної хімії) Львів, 04.02.2017. (Очна участь, усна доповідь).

2. Асп. Мілашюс В. “Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системі Li–B–C” / Асп. В. Мілашюс, проф. В. Павлюк, доц. Г. Дмитрів // Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2017 рік (Секція хімічних наук, підсекція неорганічної хімії) Львів, 06.02.2018. (Очна участь, усна доповідь).

3. Асп. Мілашюс В. “Електрохімічне делітування фаз системи Li–Al–B” / Асп. В. Мілашюс, проф. В. Павлюк, доц. Г. Дмитрів, м.н.с. В. Кордан // Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2018 рік (Секція хімічних наук, підсекція неорганічної хімії) Львів, 06.02.2019. (Очна участь, усна доповідь).

Таблиця 1. Рентгенофазовий аналіз сплавів системи Li–B–C

Склад	Фаза	СТ	ПГ	Параметри елементарної ґратки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Li ₁₅ B ₅ C ₈₀	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,5406 (5)	–	7,598 (2)
	LiC ₆	LiC ₆	<i>P6/mmm</i>	2,465 (1)	–	6,712 (5)
Li ₁₀ B ₁₀ C ₈₀	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,5406 (5)	–	7,598 (2)
	C	C(графіт)	<i>P6₃/mmc</i>	2,465 (1)	–	6,712 (5)
Li ₅ B ₁₅ C ₈₀	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,541 (1)	–	7,599 (6)
	C	C(графіт)	<i>P6₃/mmc</i>	2,466 (2)	–	6,711 (4)
	BC ₃	BC ₃	<i>P-6m2</i>	2,4586 (6)	–	6,773 (4)
Li ₂₀ B ₁₀ C ₇₀	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,541 (1)	–	7,598 (4)
	LiC ₆	LiC ₆	<i>P6/mmm</i>	2,465 (3)	–	2,465 (3)
	Li ₂ C ₂	Rb ₂ O ₂	<i>Immm</i>	3,654 (4)	–	4,834 (4)
Li ₅ B ₂₅ C ₇₀	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,542 (3)	–	7,598 (7)
	BC ₃	BC ₃	<i>P-6m2</i>	2,4587 (5)	–	6,774 (5)
Li ₂₀ B ₂₀ C ₆₀ / Li _{19,7} B _{21,7} C _{58,6}	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,5408 (3)	–	7,5989 (4)
Li ₂₅ B ₂₅ C ₅₀	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,542 (3)	–	7,598 (7)
	τ ₃	ZrBeSi	<i>P6₃/mmc</i>	2,747 (1)	–	7,058 (2)
Li ₂₀ B ₃₀ C ₅₀	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,542(3)	–	7,598 (7)
	τ ₂	LiB ₂ C ₂	<i>P6₃/mmc</i>	2,593 (5)	–	22,68 (1)
Li ₁₅ B ₄₃ C ₄₂	τ ₂	LiB ₂ C ₂	<i>P6₃/mmc</i>	2,5928 (4)	–	22,676 (8)
Li ₂₀ B ₄₀ C ₄₀ / Li _{21,5} B _{40,1} C _{38,4}	τ ₂	LiB ₂ C ₂	<i>P6₃/mmc</i>	2,5930 (3)	–	22,676 (7)
Li ₂₆ B ₃₇ C ₃₇	τ ₂	LiB ₂ C ₂	<i>P6₃/mmc</i>	2,593 (1)	–	22,675 (9)
	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,541 (2)	–	7,599 (5)
Li ₃₄ B ₃₃ C ₃₃	τ ₃	ZrBeSi	<i>P6₃/mmc</i>	2,74745 (3)	–	7,0581 (2)

Li ₃₅ B ₃₅ C ₃₀	τ ₃	ZrBeSi	<i>P6₃/mmc</i>	2,74744 (5)	–	7,0580 (4)
	τ ₄	Li ₂ B ₂ C	<i>P-4m2</i>	4,1389 (4)	–	7,106 (1)
Li ₅₀ B ₂₀ C ₃₀	τ ₃	ZrBeSi	<i>P6₃/mmc</i>	2,7474 (1)	–	7,0581 (3)
	τ ₁	LiBC ₃	<i>P-6m2</i>	2,542 (3)	–	7,598 (7)
	Li	W	<i>Im-3m</i>			
Li ₄₀ B ₄₀ C ₂₀ / Li _{39,5} B _{40,1} C _{20,4}	τ ₄	Li ₂ B ₂ C	<i>P-4m2</i>	4,1389 (4)	–	7,1055 (11)
Li ₃₀ B ₅₀ C ₂₀	τ ₄	Li ₂ B ₂ C	<i>P-4m2</i>	4,1390 (7)	–	7,106 (1)
	B ₁₃ - x C _{2+x}	B ₁₃ C ₂	<i>R-3m</i>	5,621 (1)	–	12,213 (4)
Li ₆₀ B ₃₀ C ₁₀	τ ₄	Li ₂ B ₂ C	<i>P-4m2</i>	4,139 (1)	–	7,106 (1)
	Li ₅ B ₄	Li ₅ B ₄	<i>R3m</i>	6,972 (1)	–	8,745 (4)
	Li	W	<i>Im-3m</i>			
Li ₃₀ B ₆₀ C ₁₀	τ ₄	Li ₂ B ₂ C	<i>P-4m2</i>	4,139 (2)	–	7,105 (1)
	LiB ₃	LiB ₃	<i>P4/mbm</i>	5,976 (1)	–	4,191 (3)
	Li ₃ B ₁₄	Li ₃ B ₁₄	<i>I-42d</i>	10,715 (5)	–	8,926 (4)
Li ₂₀ B ₇₀ C ₁₀	τ ₄	Li ₂ B ₂ C	<i>P-4m2</i>	4,139 (1)	9,011 (4)	7,106 (2)
	τ ₅	LiB ₆ C	<i>Amm2</i>	4,706 (1)	–	5,652 (3)
	Li ₃ B ₁₄	Li ₃ B ₁₄	<i>I-42d</i>	10,715 (7)	–	8,926 (6)
Li ₁₀ B ₈₀ C ₁₀	τ ₅	LiB ₆ C	<i>Amm2</i>	4,706 (3)	9,012(6)	5,651 (4)
	B	B	<i>R-3m</i>	4,918 (2)	–	12,581 (7)
Li ₃₀ B ₆₀ C ₁₀	τ ₆	LiB ₁₃ C ₂	<i>Imma</i>	5,668 (1)	10,820(3)	8,040 (2)
	B ₂₅ C	B ₂₅ C	<i>P4₂/nnm</i>	8,754 (2)	–	5,094 (1)
	Li ₃ B ₁₄	Li ₃ B ₁₄	<i>I-42d</i>	10,715 (4)	–	8,926 (3)
B ₉₅ C ₅	B ₂₅ C	B ₂₅ C	<i>P4₂/nnm</i>	8,754 (2)	–	5,094 (1)
B ₂₅ C ₇₅ / B _{23,8} C _{76,2}	BC ₃	BC ₃	<i>P-6m2</i>	2,4587 (5)	–	6,774 (5)

Таблиця 2 Параметри анізотропного зміщення для атомів у LiB_{25}

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
B1	0,0475(17)	0,0434(17)	0,0470(15)	-0,0004(14)	0,0007(13)	-0,0013(13)
B2	0,0468(17)	0,0492(18)	0,0454(15)	0,0001(14)	0,0014(13)	-0,0004(14)
B3	0,0486(18)	0,0461(17)	0,0458(15)	0,0015(14)	-0,0008(13)	-0,0008(14)
B4	0,0506(19)	0,056(2)	0,0520(17)	0,0038(16)	0,0005(15)	-0,0007(15)
B5	0,0464(17)	0,0465(17)	0,0478(16)	0,0009(14)	0,0003(14)	0,0011(14)
B6	0,0202(10)	0,0186(10)	0,0211(9)	-0,0004(8)	0,0000(8)	0,0006(8)
B7	0,0470(17)	0,0444(16)	0,0444(15)	0,0010(14)	0,0010(13)	-0,0005(13)
B8	0,0395(15)	0,0408(15)	0,0402(14)	0,0008(12)	-0,0008(12)	-0,0004(11)
B9	0,0458(17)	0,0465(17)	0,0459(15)	0,0007(14)	0,0011(13)	-0,0004(13)
B10	0,0484(18)	0,0489(18)	0,0473(16)	-0,0013(14)	0,0012(14)	0,0008(14)
B11	0,0405(15)	0,0406(15)	0,0399(13)	0,0002(12)	-0,0002(12)	0,0000(12)
B12	0,0488(18)	0,0537(19)	0,0554(18)	0,0001(15)	-0,0014(16)	0,0012(16)
B13	0,0542(19)	0,0529(19)	0,0528(18)	0,0004(15)	-0,0009(16)	0,0007(16)
B14	0,056(2)	0,0531(19)	0,0545(19)	-0,0006(16)	-0,0014(16)	0,0008(16)
B15	0,0550(19)	0,0535(19)	0,0506(18)	-0,0011(15)	0,0008(16)	-0,0003(16)
B16	0,0488(18)	0,0463(17)	0,0460(15)	-0,0004(14)	-0,0002(14)	-0,0002(14)

B17	0,0458(18)	0,0495(18)	0,0489(16)	0,0009(14)	-0,0002(14)	0,0014(15)
B18	0,0431(16)	0,0469(17)	0,0463(16)	-0,0004(13)	-0,0002(13)	-0,0025(13)
B19	0,0497(18)	0,0463(17)	0,0459(16)	0,0017(14)	0,0015(14)	-0,0005(14)
B20	0,0321(12)	0,0340(13)	0,0330(12)	-0,0003(10)	-0,0007(10)	-0,0003(10)
B21	0,0215(10)	0,0206(10)	0,0223(9)	-0,0001(8)	0,0001(8)	-0,0004(8)
B22	0,083(3)	0,094(4)	0,088(3)	-0,002(3)	0,000(3)	0,000(3)
B23	0,0514(19)	0,0508(19)	0,0530(17)	0,0011(15)	-0,0003(15)	0,0006(15)
B24	0,027(1)	0,027(1)	0,0278(15)	0,0003(12)	-0,0004(9)	0,0004(9)
B25	0,0523(16)	0,0523(16)	0,053(2)	0,001(2)	-0,0012(16)	0,012(16)
B26	0,085(4)	0,085(4)	0,081(6)	0,006(5)	0,002(4)	-0,002(4)
Li1	0,047(3)	0,047(3)	0,047(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,001(2)

Таблиця 3 Міжатомні віддалі та кути (Å) для сполуки $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$

C1—B2	1,5614 (17)	B2—B2 ⁱⁱⁱ	1,6671 (13)
C1—B2 ⁱ	1,5614 (17)	B2—B2 ⁱ	2,0068 (2)
B2—B2 ⁱⁱ	1,6671 (13)	B2—B2 ^{iv}	2,1322 (2)
B2—C1—B2 ⁱ	79,98 (10)	B2 ⁱⁱⁱ —B2—B2 ⁱ	129,75 (4)
C1—B2—B2 ⁱⁱ	137,55 (8)	C1—B2—B2 ^{iv}	129,99 (5)
C1—B2—B2 ⁱⁱⁱ	137,55 (8)	B2 ⁱⁱ —B2—B2 ^{iv}	50,25 (4)
B2 ⁱⁱ —B2—B2 ⁱⁱⁱ	79,51 (7)	B2 ⁱⁱⁱ —B2—B2 ^{iv}	50,25 (4)
C1—B2—B2 ⁱ	50,01 (5)	B2 ⁱ —B2—B2 ^{iv}	180
B2 ⁱⁱ —B2—B2 ⁱ	129,75 (4)		

Код симетрії: (i) $-x, -y+1, z$; (ii) $y, -x+1, -z$; (iii) $-y+1, x, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, z$.

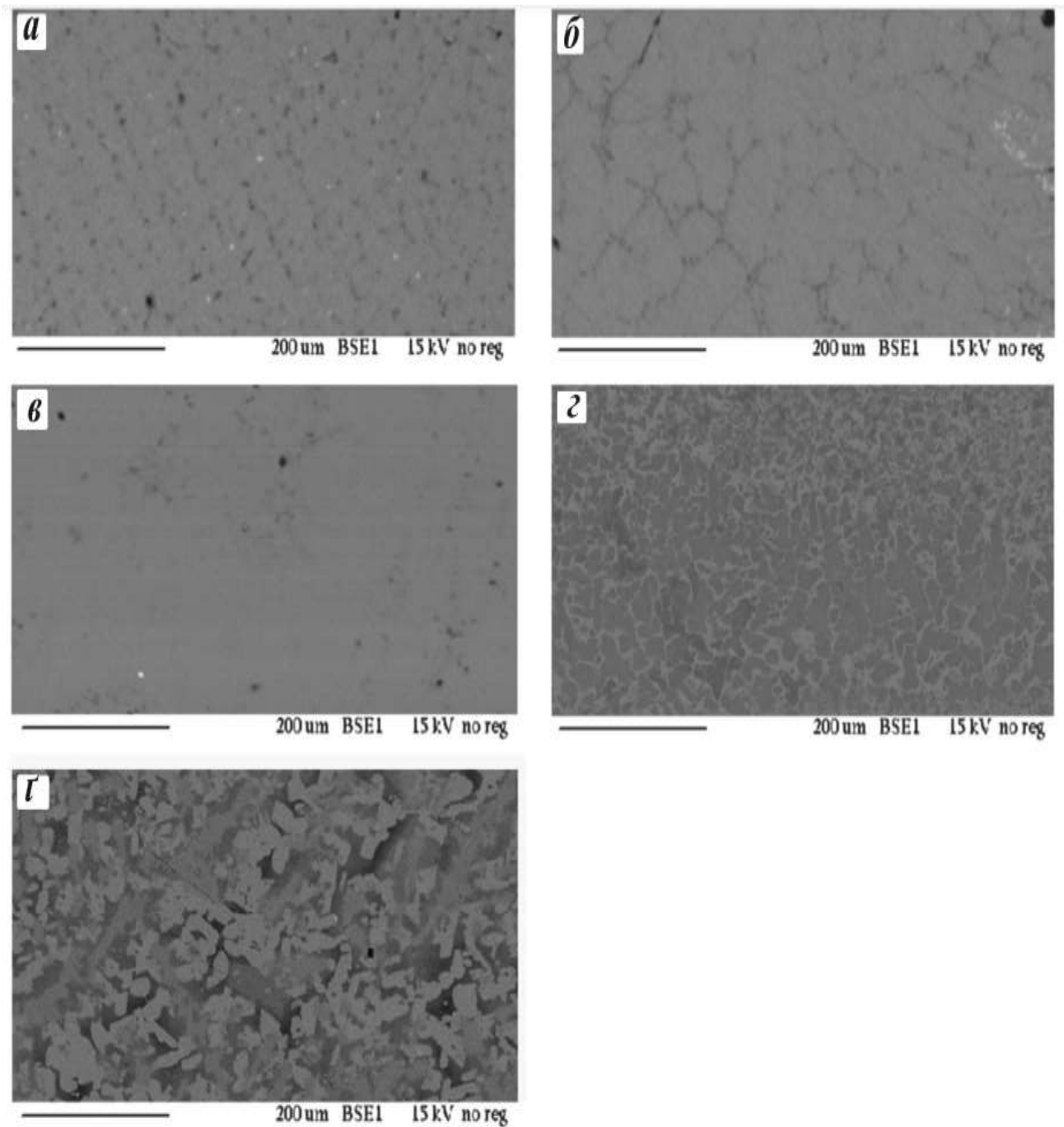


Рис. 1 СЕМ-зображення мікроструктури деяких сплавів: (а) $\text{Li}_{20}\text{B}_{40}\text{C}_{40}$ [τ_2], (б) $\text{Li}_{40}\text{B}_{40}\text{C}_{20}$ [τ_4], (в) $\text{Li}_{20}\text{B}_{20}\text{C}_{60}$ [τ_1], (г) $\text{Li}_{25}\text{B}_{25}\text{C}_{50}$ [світло-сіра – τ_1 , а темно-сіра – τ_3], і (д) $\text{Li}_{10}\text{B}_{50}\text{C}_{40}$ (світло-сіра – BC_3 , темно-сіра – τ_2 і темна – B_{13}C_2)

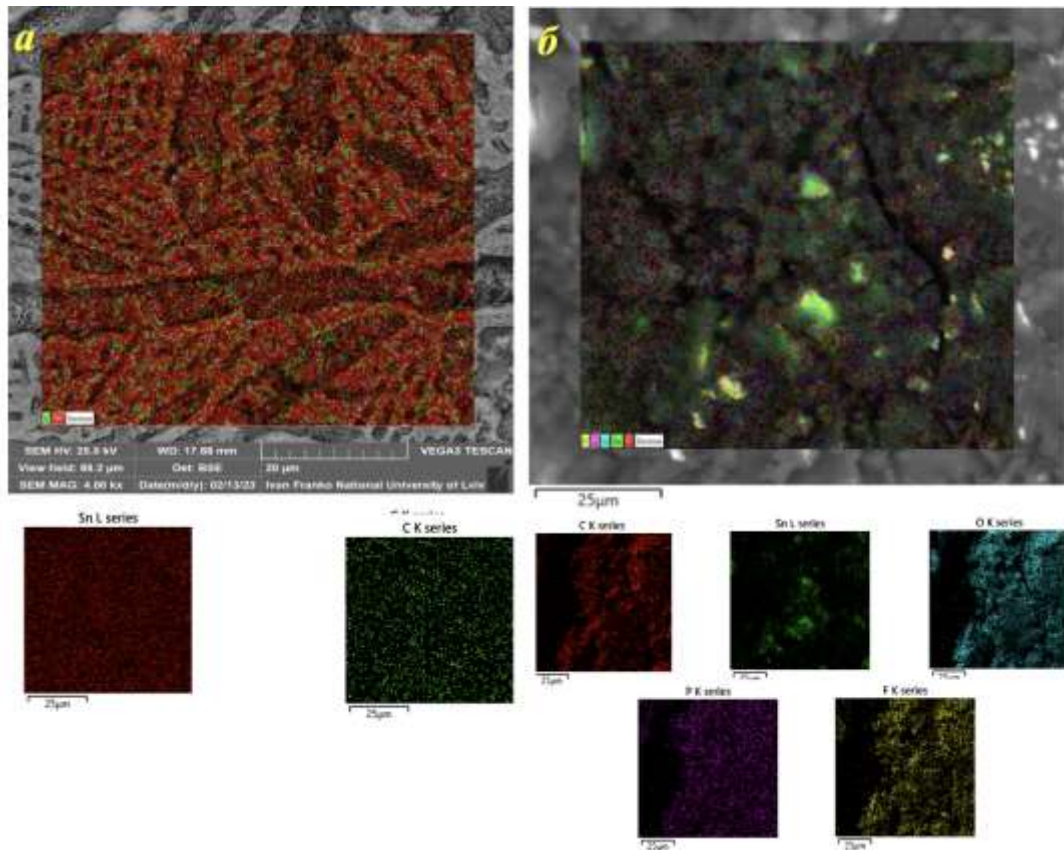


Рис. 2. Елементний розподіл композиту до делітіювання (*a*) та після делітіювання (*б*) для зразку складу $\text{Li}_{81}\text{Sn}_{19}$ з 5 мас. % вуглецевих нанотрубок

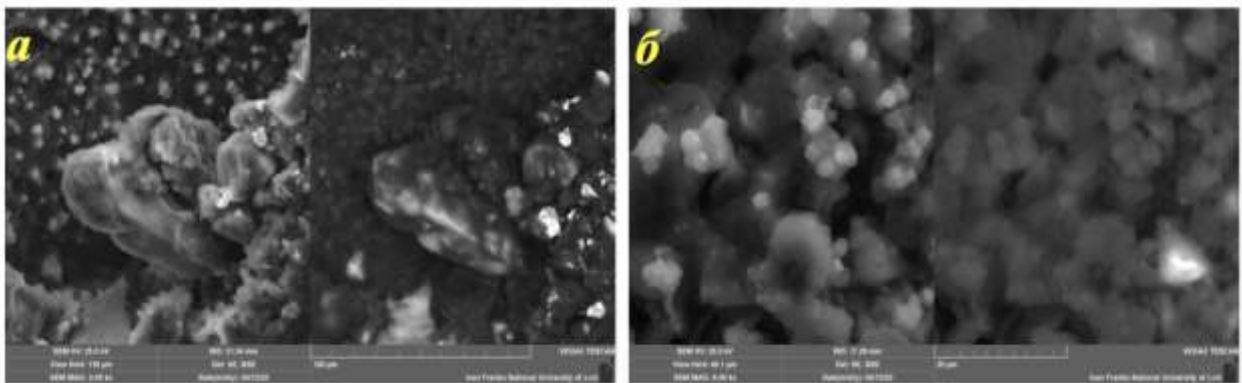


Рис. 3. SEM-зображення та морфологія поверхні композиту після делітіювання за збільшення 800 разів (*a*) та 6 000 разів (*б*) для зразку складу $\text{Li}_{81}\text{Sn}_{19}$ з 5 мас. % вуглецевих нанотрубок