

Шифр роботи: Li/Ti/V–АЛЮМІНІДИ

**Алюмініди титану та ванадію як нові електродні матеріали
для літій-іонних хімічних джерел електричної енергії**

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	3
АНОТАЦІЯ	4
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1 Характеристика чистих компонентів	6
1.1.1 Літій (Li)	6
1.1.2 Титан (Ti)	6-7
1.1.3 Алюміній (Al)	7
1.2 Характеристика подвійних систем	8
1.2.1 Система Li–Al	8-9
1.2.2 Система Ti–Al	9-11
1.2.3 Система Li–Ti	11
1.3 Висновки з літературного огляду	12
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ .	13
2.1 Вихідні матеріали	13
2.2 Синтез зразків та контроль складу	13
2.3 Термічна обробка сплавів	13
2.4 Рентгенофазовий аналіз зразків	13-14
2.5 Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія	15-16
2.6 Електрохімічне дослідження сплавів	16-17
..	
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	18
3.1 Рентгенофазовий аналіз зразків	18
3.2 Електрохімічне дослідження сплавів	18
3.2.1 Електрохімічне літування сплавів $Ti_{25}Al_{75}$ та $V_{25}Al_{75}$	18-21
3.2.2 Електрохімічне літування сплаву $Ti_{75}Al_{25}$	21-22
3.2.3 Електрохімічне літування сплаву $Ti_{50}Al_{50}$	22-24
3.3 Дослідження поверхні електродів методами СЕМ та ЕДРС	25-26
ВИСНОВКИ	27

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	28-30
--------------------------------------	-------

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

a.o.m.	— атомні одиниці маси;
ат. %	— атомні відсотки;
НТМ	— низькотемпературна модифікація;
ВТМ	— високотемпературна модифікація;
ЕДРС	— енергодисперсна рентгенівська спектроскопія;
КМ	— координаційний многогранник;
КЧ	— координаційне число;
мас. %	— масові відсотки;
НТМ	— низькотемпературна модифікація
ПГ	— просторова група;
СЕМ	— скануюча електронна мікроскопія;
СП	— символ Пірсона;
СТ	— структурний тип;
ХДЕЕ	— хімічні джерело електричної енергії;
$a, b, c, \zeta, \otimes, \odot$	— параметри елементарної комірки;
L	— область рідкого стану;
(m)	— метастабільна фаза;
x, y, z	— кристалографічні осі;
$x/a, y/b, z/c$	— координати атомів у частках параметрів комірки;
...	— дані відсутні.

Анотація

Актуальність

Одним з важливих завдань сучасної хімії є вивчення фазових діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів у металічних системах, кристалічної структури сполук та їх властивостей. Інформація щодо взаємодії в багатокомпонентних системах, умови та способи утворення сполук, кристалічні особливості структур дозволяє моделювати та проводити цілеспрямований синтез матеріалів із заданими відомими характеристиками [1].

Науковці, що працюють у сфері синтезу та дослідження властивостей неорганічних сполук, протягом останніх років широко вивчають можливості впровадження інтерметалічних сполук перехідних металів як функціональні матеріали. Завдяки високій механічній міцності, легкості, тугоплавкості, стійкості до корозії сплави на основі Титану широко використовують як конструкційні матеріали та матеріали для роботи в екстремальних умовах: високий тиск, глибокий вакуум, високі та низькі температури, значні механічні навантаження, агресивне середовище [2, 3].

Сплави на основі алюмінію завдяки сприятливим електричним, магнітним та механічним властивостям мають важливе значення для створення електронних технологій та приладобудуванні. Сплави Літію

¹. Шека І. А. Деякі сучасні проблеми та досягнення з неорганічної хімії в Україні / І. А. Шека [та ін.] // Український хімічний журнал. □ 1997. □ Т. 63, № 5. □ С. 3-7.

². Eylon D. Thermomechanical process.... and metallurgu of titanium alloys / D. Eylon, S. Fujishiro, G. Lutjering // Materials Science and Engeneering: A (Special Issues). □ 1998. □ 332 p.

³. Morimura T. Mechanical properties of vanadium based alloys for fusion reactor / T. Morimura, T. Tanaka [etc.] // Journal of Nuclear Materials. □ 1996. □ Vol. 239, № 1-3. □ P. 170-175.

використовуються в атомній, авіаційній, автомобільній, металургійній промисловостях, у сучасному матеріалознавстві для покращення механічних характеристик різних матеріалів, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів [4, 5]. Літій використовують у виробництві анодів для хімічних джерел струму на основі неводних і твердих електролітів [6], які знаходять все ширше впровадження у виробництво. Принцип роботи акумуляторів заснований на переміщенні позитивно заряджених іонів літію Li^+ між позитивними й негативними електродами.

Електрохімічні характеристики сполук системи $\text{Li}-\text{Al}$ є цікавими з огляду теоретичної ємності електродів[7] на основі фаз Li_xAl_y . Електрож на основі LiAl демонструє теоретичну ємність 993 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, Li_3Al_2 демонструє 1490 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ і фаза з найбільшим вмістом Li (Li_9Al_4) має 2235 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$. На практиці, розрядна ємність електродів є значно меншою. Це залежить від дифузії у об'ємі матеріалу, дифузії на поверхні зерен, методів синтезу матеріалу, розміру зерен та проходження різних реакцій, які дуже важко виявити. Схожі електрохімічні процеси у делітуванні фаз Li_xAl_y у 3-

4. Tremblay R. Mechanical properties and microstructure of new magnesium-lithium base alloys / R. Tremblay, D. Dube, A. Sanschagrin, R. Anger // *Materials Science and Engineering: A*. □ 1996. □ Vol. 220, № 1-2. □ P. 69-77.

5. Mizera J. Studies of the relationship between the microstructure and anisotropy of the plastic properties of industrial aluminum-lithium alloys / J. Mizera, J. H. Driver, E. Jezierska, K. J. Kurzydowski // *Materials Science and Engineering: A*. □ 1996. □ Vol. 212, №1. □ P. 94-101.

6. Hart W. A. The chemistry of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and francium / W. A. Hart, O. F. Beumel, T. P. Whaley // *Pergamon texts in inorganic chemistry*. □ Oxf., 1975. □ Vol. 13.

7. Lindsay M. J. Al-based anode materials for Li-ion batteries // M. J. Lindsay, G. X. Wang, H. K. Liu // *J. Power Sources*. – 2003. – Vol. 119. – P. 84-87.

електродній комірці були вивчені авторами [8]. Модель реакції пояснює механізм покрокової трансформації ділянок фаз з високим вмістом Li до його зниження під час зниження потенціалу. Також були вивчені інші Al-вмісні електроди у Li-іонних акумуляторах [9, 10]. Було простежено, що термічний відпал в інертній атмосфері зразків покращує розрядну ємність сплавів на 50 %.

Прогнозованою властивістю для досліджених сполук є здатність поглинати Гідроген, Літій, а відповідно застосовуватись як в накопичувачах водню, так і в електрохімічних джерелах енергії [11].

Мета: роботи полягає у дослідженні електрохімічних властивостей електродних матеріалів на основі синтезованих бінарних сполук з різними структурними типами (TiAl_3 , CuAl , Mg_3Cd) систем $\{\text{Ti}, \text{V}\}-\text{Al}$; вивчення електрохімічної поведінки їх у розчині апротонного електроліту та здатності до оборотного літування-делітування.

Завдання: Синтез сплавів TiAl_3 , VAl_3 , TiAl , Ti_3Al , термічна обробка, вивчення їх фазового складу та дослідження діаграми фазових рівноваг, вивчення здатності фаз оборотного літування-делітування та встановлення областей практичного застосування; вивчення кристалічної структури фаз, пояснення

-
- ⁸. Rao B. M. L. Lithium–Aluminum Electrode / B. M. L. Rao, R. W. Francis, H. A. Christopher // J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124(10). – P. 1490-1492.
 - ⁹. Su Y. C. Thermodynamic analysis and experimental research on Li intercalation reactions of the intermetallic compound Al_2Cu / Y. C. Su, J. Yan, P. T. Lu // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 507-513.
 - ¹⁰. Sun Z. H. Aluminum alloy anode materials for Li-ion batteries / Z. H. Sun, Z. F. Chen, Q. W. Fu, X. Y. Jiang. // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng. – 2017. – Vol. 182. – 1-6.
 - ¹¹. Besenhard J. O. Handbook of battery materials / J. O. Besenhard. – Wiley-VCH, 1999. – 381 p.

механізмів процесів при інтеркаляції літію, фазовий склад продуктів електрохімічного літування, вивчення поверхні зерен електроду внаслідок електрохімічних реакцій.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Характеристика чистих компонентів [12]

1.1.1 Літій (Li)

Літій – м'який, пластичний, дуже легкий, сріблясто-білий лужний метал. Його можна обробляти пресуванням і плющенням, легко витягується в дріт. Реагує з водою, галогенами, азотом. Відомо близько 30 природних літієвих мінералів, здебільшого силікатів і фосфатів, але видобувають літій переважно зі сподумену $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, що містить 6,0-7,5% Li_2O . Основні промислові запаси зосереджено в ропі соляних озер. Кристалічна структура: за звичайних умов кристалізується у кубічній об'ємноцентрованій комірці, координаційне число – 8, (СТ W, ПГ $Im\bar{3}m$, $a = 3,510 \text{ \AA}$), нижче -195°C стійкою кристалічною формою є гексагональна щільно упакована структура, в якій кожен атом літію розташований у вершинах кубооктаедра, (СТ Mg, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 3,1111 \text{ \AA}$, $c = 5,093 \text{ \AA}$).

Атомний радіус: $1,52 \text{ \AA}$.

Електронегативність (за Полінгом): 0,98.

Температура плавлення : $180,5^\circ\text{C}$.

Температура кипіння: $1329,85^\circ\text{C}$.

Критична точка: $2946,85^\circ\text{C}$.

Ентальпія плавлення: 35 кДж/моль .

Ентальпія випаровування: 136 кДж/моль .

Густина (при 25°C): $0,534 \text{ г/см}^3$.

1.1.2 Титан (Ti)

Титан – твердий, блискучий метал. Вирізняється високою міцністю і корозійною стійкістю. За звичайних умов стійкий щодо дії кисню та води, хімічна активність стрімко зростає при підвищенні температури. Середній вміст Титану в земній корі (кларк) – 0,45 %. Головні мінерали титанових руд:

¹². Эмсли Дж. Элементы / Дж. Эмсли.; пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

ільменіт, рутил, анатаз, брукіт та інші. Кристалічна структура існує у двох алотропних модифікаціях: α -Ti (НТМ) з гексагональною щільно упакованою ґраткою (СТ Mg, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 2,942 \text{ \AA}$, $c = 4,789 \text{ \AA}$); β -Ti (ВТМ) з кубічною об'ємноцентрованою ґраткою (СТ W, ПГ $Im\bar{3}m$, $a = 3,327 \text{ \AA}$).

Атомний радіус: $1,47 \text{ \AA}$.

Електронегативність (за Полінгом): 1,54.

Температура плавлення : $1660 \text{ }^\circ\text{C}$.

Температура кипіння: $3287 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ентальпія плавлення: $18,8 \text{ кДж/моль}$.

Ентальпія випаровування: $422,6 \text{ кДж/моль}$.

Густина (при 25°C): $4,54 \text{ г/см}^3$.

1.1.3 Алюміній (Al)

Алюміній – сріблясто-білий легкий метал, добрий провідник тепла і електрики, пластичний, легко піддається механічній обробці. Алюміній – хімічно активний елемент, при звичайних умовах легко взаємодіє з киснем повітря і вкривається тонкою ($2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$), але міцною оксидною плівкою Al_2O_3 (пасивація), яка захищає його від подальшого окислення, обумовлюючи цим високу корозійну стійкість, надає йому матового вигляду і сіруватого кольору. Найпоширеніший метал земної кори, що становить приблизно 8 % від її маси. В природі зустрічається винятково у вигляді сполук, входить до складу 270 мінералів. Найважливіше джерело добування алюмінію – боксит, що складається з мінералів беміту і діаспору $\text{AlO}(\text{OH})$ і гідраргіліту (гібситу) $\text{Al}(\text{OH})_3$. Як метал, алюміній має кубічну гранецентровану кристалічну ґратку (ПГ $Fm\bar{3}m$), $a = 4,0414 \text{ \AA}$.

Атомний радіус: $1,43 \text{ \AA}$.

Електронегативність (за Полінгом): 1,61.

Температура плавлення : $660,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Температура кипіння: $2452 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ентальпія плавлення: 10,75 кДж/моль.

Ентальпія випаровування: 284,1 кДж/моль.

Густина (при 25 °С): 2,6989 г/см³.

1.2 Характеристика подвійних систем

1.2.1. Система Li-Al

Діаграма стану належить до діаграм стану двокомпонентної системи Li–Al з утворенням проміжних фаз. Температура плавлення Al становить 660 °С, температура плавлення Li – 180,6 °С. Компоненти Li і Al необмежено розчиняються один в одному в рідкому стані; компонент Li практично не розчиняє Al у твердому стані. Al розчиняє Li ~15 ат. % Li при температурі 596 °С. Зі зниженням температури розчинність зменшується. У системі існує три проміжні фази: LiAl – бінарна сполука змінного складу, плавиться конгруентно та утворюється з розплаву $L \leftrightarrow LiAl$ за температури 695 °С; Li_3Al_2 – бінарна сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, утворюється за перитектичною реакцією $L + LiAl \leftrightarrow Li_3Al_2$ за температури 520 °С; Li_9Al_4 – бінарна сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, має дві поліморфні модифікації: α - Li_9Al_4 та β - Li_9Al_4 . Поліморфне перетворення відбувається за реакцією α - $Li_9Al_4 \leftrightarrow \beta$ - Li_9Al_4 при температурі 275 °С. Утворюється фазп за перитектичною реакцією при температурі 330 °С, $Li_3Al_2 + L \leftrightarrow (\beta$ - $Li_9Al_4)$. У системі існують також ще такі нонваріантні перетворення: евтектичне $L \leftrightarrow (Al) + LiAl$ за температури 596 °С та $L \leftrightarrow (Li) + \alpha$ - Li_9Al_4 за температури 177 °С (вироджена евтектика). На рисунку 1.1 наведена діаграма стану системи, у табл. 1.1 приведені кристалографічні характеристики бінарних фаз.

Таблиця 1.1 Кристалографічні характеристики сполук системи Li–Al

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	

LiAl	NaTl	$Fd\bar{3}m$	$cF16$	6,3703	—	—	13
LiAl ₃	Cu ₃ Au	$Pm\bar{3}m$	$cP4$	4,01	—	—	14
Li _{0,95} Al	Li _{0,95} Al	$I\bar{4}$	$tI40$	10,051	—	6,357	15
Li ₃ Al ₂	Li ₃ Al ₂	$R\bar{3}m$	$hR15$	4,508	—	14,259	16
Li ₉ Al ₄	Li ₉ Al ₄	$C2/m$	$mS26$	19,1551	5,4288	4,4988	17

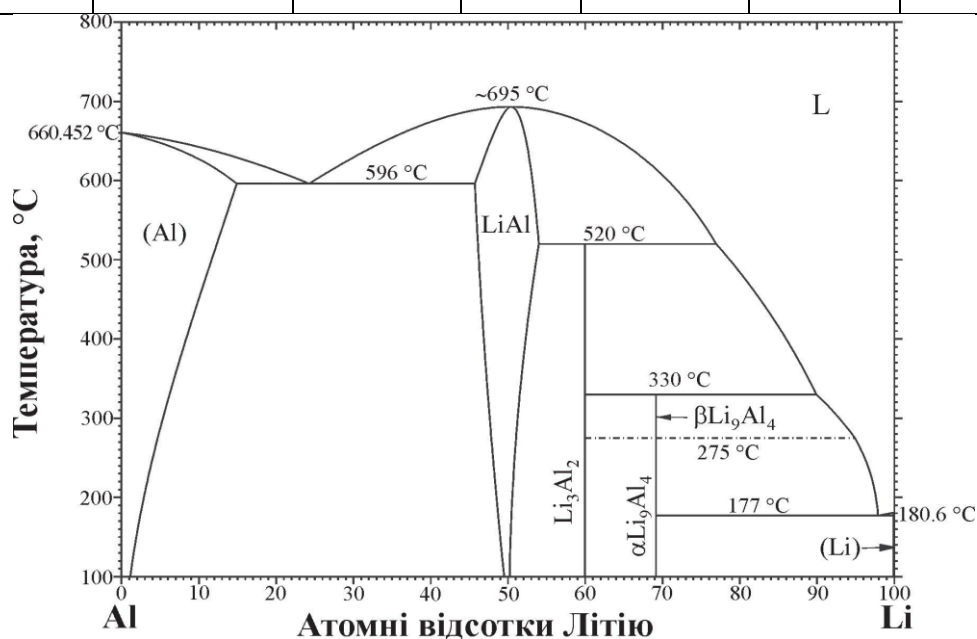


Рис. 1.1 Діаграма стану системи Li–Al

1.2.2. Система Ti–Al

- ¹³. Kishio K. Phase Stability of Doped β -LiAl / K. Kishio, J.O. Brittain // Mater. Sci. Eng. – 1981. – Vol. 49. – P. P1-P6.
- ¹⁴. Yoshi Yama T. Al₃Li Superlattice in Al-4.5wt. % Li Alloy / T. Yoshi Yama, K. Hasebe, M. Mannami // J. Phys. Soc. Jpn. – 1968. – Vol. 25. – P. 908.
- ¹⁵. Brun T. O. Ordering of Vacancies in LiAl / T. O. Brun, S. Susman, R. Dejus, B. Granéli, K. Sköld // Solid State Commun. – 1983. – Vol. 45. – P. 721-724.
- ¹⁶. Tebbe K.F. Li₃Al₂, eine neue Phase im System Li/Al / K. F Tebbe, H. G. Von Schnering, B. Rüter, G. Rabeneck // Z. Naturforsch. B. – 1973. – Vol. 28. – P. 600-605.
- ¹⁷. Hansen D.A. The Structure of Li₉Al₄ / D. A. Hansen, J. F. Smith // Acta Crystallogr. B. – 1968. – Vol. 24. – P. 913-918.

Діаграма стану належить до діаграм стану двокомпонентної системи Ti-Al з утворенням проміжних фаз. Компоненти Al і Ti практично не розчинні один в одному в твердому стані та необмежено розчинні в рідкому. Температура плавлення Al становить 660 °С, температура плавлення Ti є більш, ніж на 1000° вищою – 1670 °С. Компонент Ti утворює 2 алотропні модифікації α -Ti (НТМ) та β -Ti (ВТМ). Алотропне перетворення: α -Ti $\leftrightarrow$ β -Ti відбувається при 882°С.

Згідно діаграми стану (рис. 1.2) у системі кристалізується 4 проміжні фази. Бінарна сполука TiAl – є змінного складу, плавиться інконгруентно та утворюється за перитектичною реакцією $L + \beta\text{-Ti} \leftrightarrow \text{TiAl}$ за температури 1447 °С; Ti_3Al – бінарна сполука змінного складу, утворюється

за перитектоїдною реакцією $(\alpha\text{-Ti}) + \text{TiAl} \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Al}$ за температури 1125 °С; TiAl_3 – бінарна сполука постійного складу, плавиться інконгруентно, кристалізується у двох поліморфних модифікаціях: $\alpha\text{-TiAl}_3$ та $\beta\text{-TiAl}_3$.

Поліморфне перетворення відбувається за реакцією $\alpha\text{-TiAl}_3 \leftrightarrow \beta\text{-TiAl}_3$ за температури ~580 °С. Сполука TiAl_3 утворюється сполука за перитектичною реакцією: $L + \delta \leftrightarrow \beta\text{-TiAl}_3$ за температури ~1360 °С.

Таблиця 1.2 Кристалографічні характеристики сполук системи Ti-Al

Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри елементарної комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
TiAl	CuAl	<i>P4/mmm</i>	<i>tP2</i>	3,4572	–	4,072	¹⁸
$\alpha\text{-TiAl}_2$	HfGa ₂	<i>I4₁/amd</i>	<i>tI24</i>	3,9784	–	24,3123	¹⁹

¹⁸. Leonov A.V. Structure of $\text{Al}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Fe}_x$ alloys prepared by mechanical alloying and subsequent annealing / A. V. Leonov, V. I. Fadeeva, O. E. Gladilina, H. Matyja // J. Alloys Compd. – 1998. – Vol. 281. – P. 275-279.

¹⁹. Pietzka M. A. Phase equilibria of the quaternary system Ti-Al-Sn-N at 900 °C / M. A. Pietzka, J. C. Schuster // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol. 247. – P. 198-201.

β -TiAl ₂	ZrGa ₂	<i>Cmmm</i>	<i>oS12</i>	3,9591	12,0944	4,0315	²⁰
TiAl ₃	TiAl ₃	<i>I4/mmm</i>	<i>tI8</i>	3,851	–	8,608	²¹
(<i>m</i>)Ti _{0,75} Al _{1,25}	TiAl	<i>P4/nmm</i>	<i>tP8</i>	4,000	–	7,6	²²
β -Ti _{1,14} Al _{2,86}	Ti(Ti _{0,14} × ×Al _{0,86})Al ₂	<i>P4/mmm</i>	<i>tP28</i>	3,9053	–	29,1963	20
β -Ti _{1,5} Al _{2,5}	CuTi ₃	<i>P4/mmm</i>	<i>tP4</i>	4,030	–	3,955	²³
β -Ti _{1,5} Al _{2,5}	Ti(Ti _{0,5} × ×Al _{0,5})Al ₂	<i>Pmmm</i>	<i>oP4</i>	3,9617	4,0262	4,0262	20
Ti ₃ Al	Mg ₃ Cd	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP8</i>	5,794	–	4,655	²⁴

²⁰. Schuster J. C. Phases and Phase Relations in the Partial System TiAl₃–TiAl / J. C. Schuster, H. Ipser // Z. Metallkd. – 1990. – Vol. 81. – P. 389-396.

²¹. Ding J. J. Phase relations in the Al-rich corner of the Ti–Ni–Al system / J. J. Ding, P. Rogl, H. Schmidt // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 317/318. – P. 379-384.

²². Loiseau A. Nouvelles Surstructures Ordonnées dans le Composé TiAl Non Stoechiométrique / A. Loiseau, A. Lasalmonie // Acta Crystallogr. B. – 1983. – Vol. 39. – P. 580-587.

²³. Braun J. Zur Struktur der Hochtemperaturphase Ti_{1-x}Al_{1+x} / J. Braun, M. Ellher, B. Predel // J. Alloys Compd. – 1994. – Vol. – 203. – P. 189-193.

²⁴. Sornadurai D. Highly oriented hexagonal hydride phase of formation in single phase Ti₃Al by cathodic charging / D. Sornadurai, B. K. Panigrahi, V. S. Sastry, Ramani // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol. 289. – P. L1-L5.

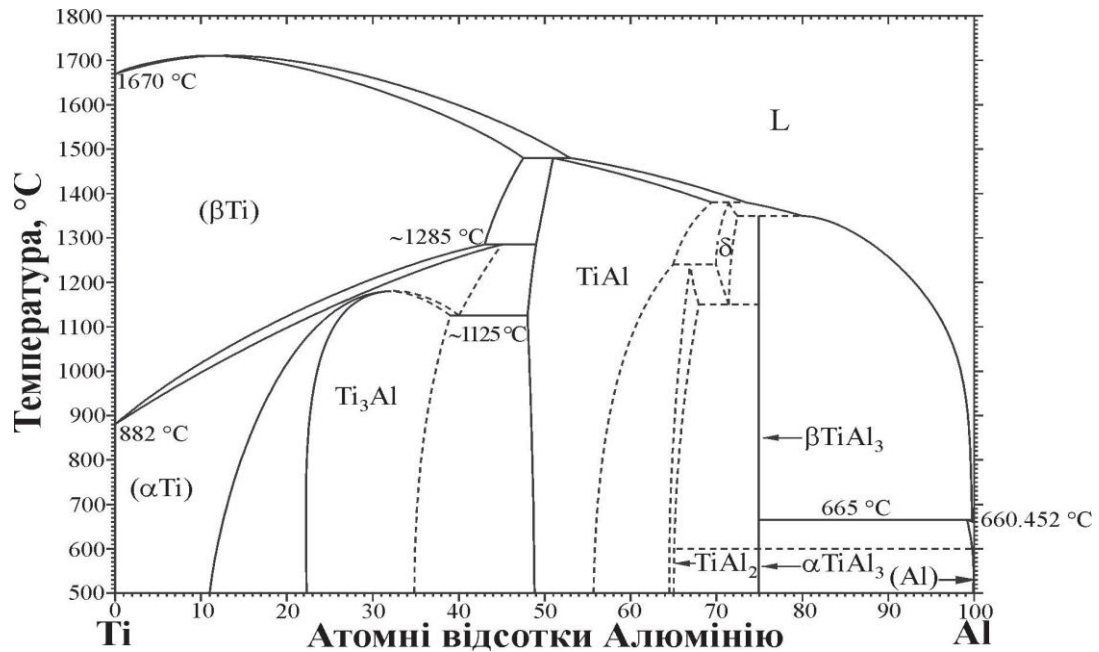
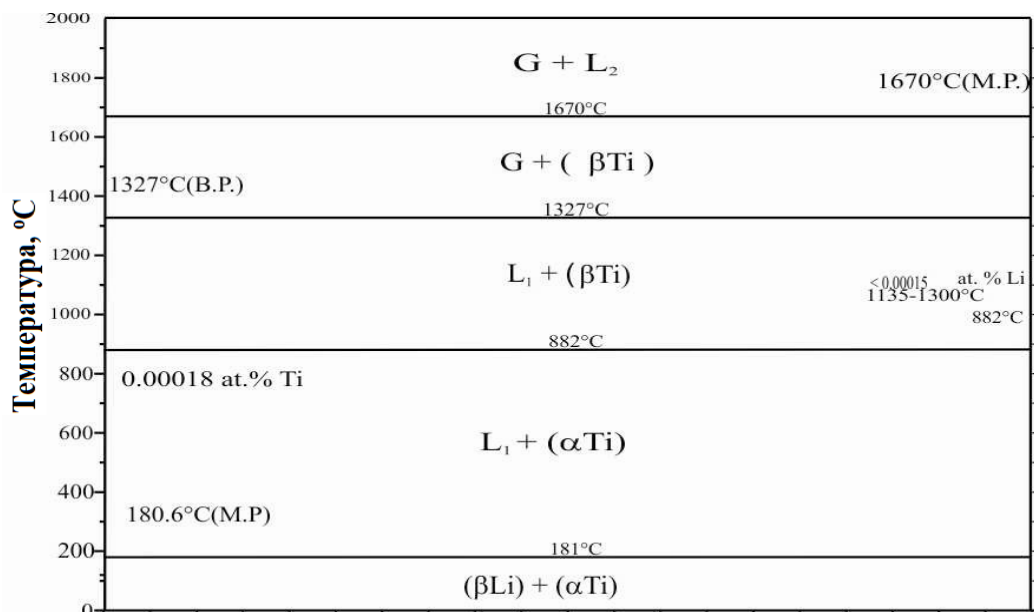


Рисунок 1.2 Діаграма стану системи Ti–Al

Сполука TiAl_2 утворюється сполука за перитектоїдною реакцією при температурі $\sim 1200^\circ\text{C}$: $\text{TiAl} + \delta \leftrightarrow \text{TiAl}_2$. Проміжна фаза δ – змінного складу, утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{TiAl} \leftrightarrow \delta$, за температури $\sim 1390^\circ\text{C}$. Кристалографічні характеристики проміжних фаз у системі Ti–Al представленні у табл. 1.2.

1.2.3. Система Li–Ti

Діаграма стану системи Li–Ti характеризується відсутністю утворення проміжних фаз. Встановлено, що компоненти Li і Ti практично не взаємодіють між собою ні в рідкому, ні в твердому стані. Діаграма стану системи Li–Ti представлена на рис. 1.3.



Розчинність
Ti, а при
температурному

інтервалі від 1150 °С до 1300 °С становить $1,5 \cdot 10^{-4}$ ат. % Li. У температурному інтервалі від 300 °С до 1050 °С становить від $7,2 \cdot 10^{-4}$ до $2,9 \cdot 10^{-2}$ ат. % Li.

Варто зазначити, що розплав на основі титану перебуває у рівновазі з парами літію, який кипить при 1327 °С, тобто при прямій взаємодії неможливо отримати зразок без втрат.

1.3 Висновки з літературного огляду

Провівши літературних огляд чистих компонентів (Li, Ti, Al), двокомпонентних діаграм стану (Li–Ti, Ti–Al, Li–Al), бачимо, що взаємодія у досліджуваній системі Li–Ti–Al є складною з точки зору синтезу зразків та особливостей утворення проміжних фаз. Це також пояснюється фізичними та кристалографічними характеристиками чистих компонентів та бінарних сполук. Під час синтезу методом сплавляння, ймовірно, виникатиме проблема втрати Li, оскільки Li кипітиме швидше, ніж Ti розплавиться. Бінарні сполуки системи Ti–Al характеризуються високою симетрією: гексагональна симетрія для Ti_3Al , тетрагональна – для $TiAl$ та $TiAl_3$. Бінарні сполуки системи Li–Al характеризуються різною симетрією та способом кристалізації. Варто зазначити, що сполука $LiAl_3$ (СТ $AuCu_3$) не відображена на діаграмі стану системи, відомо, що багато авторів її вважає стабілізованою домішкою чи невеликим вмістом 3-го компонента. Найбільш цікавою з погляду структури, умови кристалізації та електрохімічних властивостей є сполука з високим вмістом

$Li:$

Li_9Al_4

(СТ власний). Також у власному структурному типі кристалізується проміжна фаза Li_3Al_2 з гексагональною симетрією.

Особливість інтерметалідів на основі літію кристалізуватися у власних структурних типах зумовлена з кристалохімічними характеристиками літію, а саме – широким діапазоном ефективного атомного радіуса (0,90–1,52 Å). Система Li–Ti характеризуються незмішуваністю компонентів в твердому і рідкому станах та практично повною відсутністю розчинності компонентів одне в одному. Електрохімічний синтез твердих розчинів часто сприяє

утворенню продуктів, які не утворюються при класичному методі синтезу – сплавлянні.

Ми очікуємо утворення обмежених твердих розчинів на основі бінарних сполук системи Ti–Al внаслідок електрохімічного літування. Сполука Ti_3Al володіє достатнім розміром октаедричної порожнини для інтеркаляції Літію. У випадку недостатнього розміру порожнин у структурах бінарних сполук для інтеркаляції Літію, ми припускаємо утворення твердих розчинів заміщення атомів Алюмінію на Літій з утворенням проміжних фаз між Al та Li різного складу.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні матеріали

Для синтезу сплавів використовувались метали наступної чистоти: титан – 0,999, алюміній – 0,999 масових часток основного компонента, літій кобальтат(III) – 0,98, електроліт 1-молярний розчин $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату 1:1 (Sigma Aldrich).

2.2 Синтез зразків та контроль складу

Зразки, масою 1 г, готували шляхом сплавляння шихти, що складалась з наважок чистих компонентів (точність зважування $\pm 0,001$ г), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону під тиском $1,1 \cdot 10^5$ Па. Як гетер використовували пористий титан. Контроль складу сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву. Якщо втрати при плавлі не перевищували 2 мас. %, то склад сплаву приймали рівним складу шихти.

2.3 Термічна обробка сплавів

Гомогенізуючий відпал проводили при 400 °C протягом 800 год. Температуру відпалу вибирали з огляду на температури плавлення вихідних компонентів, бінарних сполук та межі кривих ліквідусу на діаграмах стану подвійних систем. Сплави, поміщені і запаяні у кварцові ампули під вакуумом, відпалювалися в муфельних печах МП-60. Гартували сплави в холодній воді, не розбиваючи ампул. Контроль гомогенності і рівноважності зразків здійснювали рентгенографічно.

2.4 Рентгенофазовий аналіз зразків

Основним методом дослідження був рентгенофазовий аналіз – метод вивчення внутрішньої будови твердих тіл з допомогою рентгенівського

випромінювання. Цей метод дозволяє встановити наявність тих чи інших фаз у кристалічних зразках й встановити їхню кристалічну структуру [25].

В основі рентгенівського методу аналізу лежать дві особливості рентгенівських променів:

- здатність проникати в речовину;
- здатність дифрагувати від структурних одиниць кристалу (атомів, іонів, молекул), які періодично повторюються в просторі, і з яких складається речовина.

Дифракцію рентгенівських променів можна розглядати як відбиття цих променів від атомних площин кристалу і описати рівнянням Вульфа-Брегга:

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

де n – ціле число (1, 2, 3, ...), яке називається порядком відбиття;

λ – довжина хвилі рентгенівських променів;

d – міжплощинна віддаль;

Θ – кут відбиття.

Якщо рівняння Вульфа-Брегга виконується, то відбиті промені поширюються в одній фазі й їх інтерференція призводить до виникнення максимуму на дифракційній картині, в іншому випадку промені гасяться. Оскільки кожна фаза полікристалічного зразка має кристалічну ґратку з характерним набором відстаней d між паралельними кристалографічними площинами, рентгенівські промені відбиваються від кристалографічних площин і дифрагують з характерним тільки для даної фази набором брегівських кутів Θ і відносних інтенсивностей дифракційних відбиттів. Останні реєстрували за допомогою дифрактометра ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ – випромінювання). Дифрактограма зразка була результатом накладання дифракційних картин окремих фаз.

²⁵. Липсон Г. Интерпретация порошковых дифрактограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. – М.: Мир, 1972. – 384 с.

Одержанні дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, бінарних та тернарних сполук, розрахованими за допомогою програми PowderCell [26]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводилось методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [27].

2.5 Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

Для визначення кількісного і якісного складу зразків ми використовували скануючу електронну мікроскопію та енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз, які проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа з мікроаналізатором REMMA-102-02 у Науково-технічному і навчальному центрі низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

Порошки досліджуваних сплавів наносили на графітизовану електропровідну стрічку. Сканування поверхні зразків здійснювалось з допомогою електронного пучка діаметром декілька нанометрів і з енергією електронів 0,2-40 кВ. Діапазон зміни збільшення становив 10-300000, роздільна здатність складала близько 5,0 нм. При бомбардуванні об'єкту електронним пучком, окрім гальмівного неперервного рентгенівського спектру ми отримували спектр характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи. Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразка і для еталона, із відомим вмістом досліджуваного елементу, дозволило провести кількісний аналіз, локальність якого 1 мкм².

Існує два методи проведення рентгенівського мікроаналізу – енергодисперсійний та хвильовий. Перший є експрес-методом із одночасним

²⁶. Kraus W. Powder Cell for Windows / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin., 1999.

²⁷. King G. Latcon. Xtal3.7 System. / G. King, D. Schwarzenbach, Eds S.R. Hall., D.J. du Boulay, R. Olthof-Hazekamp, University of Western Australia, 2000.

виявленням всіх присутніх елементів у пробі, другий характеризується на порядок вищою чутливістю. Діапазон аналізованих елементів – від 5 В до 92 В. Є можливість отримати криві розподілу вказаних присутніх елементів по лінії сканування, а також зображення зразка у рентгенівських променях (розподіл елемента по поверхні). Порошкоподібні зразки попередньо наносили на графітізовану електропровідну плівку та обробляли спеціальним спреєм для покращення електропровідності. Подальше дослідження було аналогічним як і для зразків у шліфах.

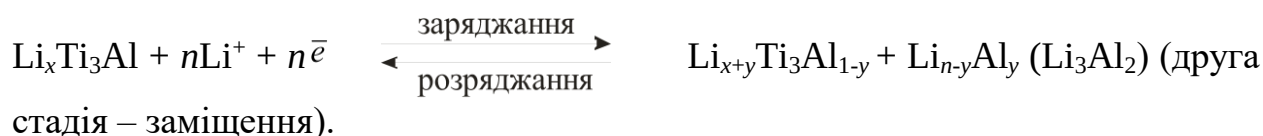
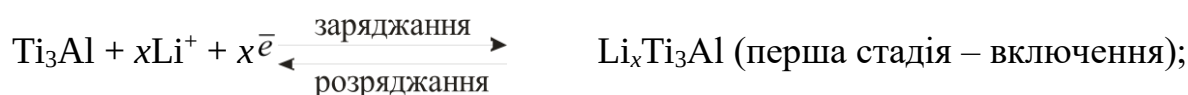
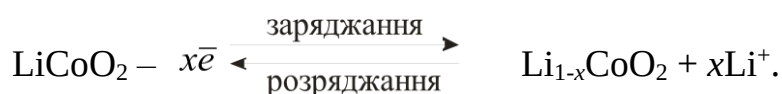
2.6 Електрохімічне дослідження сплавів

Дослідження ефективності електрохімічного літування проводились в моделях хімічних джерел електричної енергії “Swagelok cell”. Ізолятором слугувала тефлонова вставка. Як анод використовували сплав масою близько 0,3 г, який у вигляді порошку змішувався з електролітом до однорідної маси, якою виповнювався простір анодної частини ХДЄЕ. Як катод використовували розтертий та змочений електролітом порошок із літій кобальтату(III) LiCoO_2 . Як електроліт використовували 1М розчин $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші розчинників диметилкарбонату та етиленкарбонату (1:1). У зібраному вигляді катод і анод були відокремлені сепаратором (пресована целюлоза), змоченим в розчині електроліту.

Тестування досліджуваних зразків проводили в гальваностатичному режимі. Процес заряду та розряду ХДЄЕ проводили при густинах струму 0,2-1,0 mA/cm^2 до певного значення пропущеної кількості електрики чи значення потенціалу ХДЄЕ – 5,0 В. Про оборотність електрохімічного процесу свідчить циклювання ХДЄЕ. Після завершення електрохімічних вимірювань, заряджені до насичення літієм зразки електродних матеріалів виймали з моделі ХДЄЕ, зміщували з індиферентним маслом та оперативно отримували рентгенівський масив даних. Паралельно, до та після електрохімічної інтеркаляції літію, їх досліджували методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

При пропусканні електричного струму під час заряду акумулятора на електроді на основі LiCoO_2 відбувається переміщення і вивільнення невеликої частини атомів Li з каналів структури. подальша їхня іонізація та рух у напрямку до протилежного електроду (після деінтеркаляції Li зі структури параметри елементарної комірки $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ дещо зменшуються, але при зворотному процесі повертаються у вихідне значення) [7]. Для отримання заряд-розрядних хімічних кривих використовували аналогово-цифровий модуль з автоматичною реєстрацією та пакет програм LabView [28] та двоканальний гальваностат MTech G410-2 [29], що дає змогу провести цілодобове вимірювання та запис масиву даних без зупинок.

Для досліджених зразків процес інтеркаляції включає у себе дві стадії: включення літію в порожнечи структури та часткове заміщення атомів алюмінію на атоми літію. Наприклад, для фази Ti_3Al електрохімічні процеси, що відбуваються на електроді наступні:



²⁸. Федоров В.П. Цифровая обработка сигналов в LabView / В.П. Федоров, А.К. Несторенко // Узд.: ДМК Пресс. – 2007. – 456 с.

²⁹. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1 Рентгенофазовий аналіз сплавів

Фазовий склад синтезованих сплавів і параметри елементарних комірок виявлених фаз до та після електрохімічного включення літію наведені у таблиці 3.1. Закономірно, що об'єми елементарних комірок фаз після літування збільшуються, адже утворюються тверді розчини включення атомів Li у порожнечі їхніх структур або тверді розчини заміщення атомів меншого розміру Al ($r_{Al} = 1,43 \text{ Å}$) атомами меншого розміру Li ($r_{Li} = 1,52 \text{ Å}$). Для усіх фаз, крім Ti_3Al , характерним є утворення твердих розчинів включення невеликої протяжності та набагато більшої протяжності – твердих розчинів заміщення, а також утворення побічних фаз різного складу Li_xAl_y .

Для дослідження способу утворення бінарних сполук Li_xAl_y під час електрохімічної інтеркаляції провели експеримент з чистим алюмінієм та твердим розчином на його основі із ванадієм. Чистий алюміній оборотно включає дещо більше літію – 1,1 ат. %, тоді як згідно діаграми розчинність літію в алюмінію досягає 15-16 ат.% (рис. 1.1). Дифрактограми чистого алюмінію та лінійованого сплаву наведені на рис. 3.1, а. Варто зазначити, що для усіх зразків після літування характерним є утворення аморфного гало та значного розширення профілю дифракційних піків. Заряд-розрядні криві (гальваностатичний режим) приведені на рис. 3.3, а, б. Вважаємо, що через слабку дифузію в об'ємі твердої фази неможливо досягти такого значення за умов експерименту. Теоретична питома ємність алюмінію при переході в Li_9Al_4 у цих умовах сягає 2235 мА·год/г.

3.2. Електродні характеристики досліджених фаз

3.2.1 Електрохімічне літування сплавів $Ti_{25}Al_{75}$ та $V_{25}Al_{75}$

РФА аналіз сплаву $V_{25}Al_{75}$ вказав дифракційні піки фази α - V_3Al (СТ Cr_3Si , ПГ $Pm\bar{3}n$), яка, можливо, стабілізована домішкою та в процесі відпалу не розклалася. Фази зі структурою типу Cr_3Si не мають здатності до

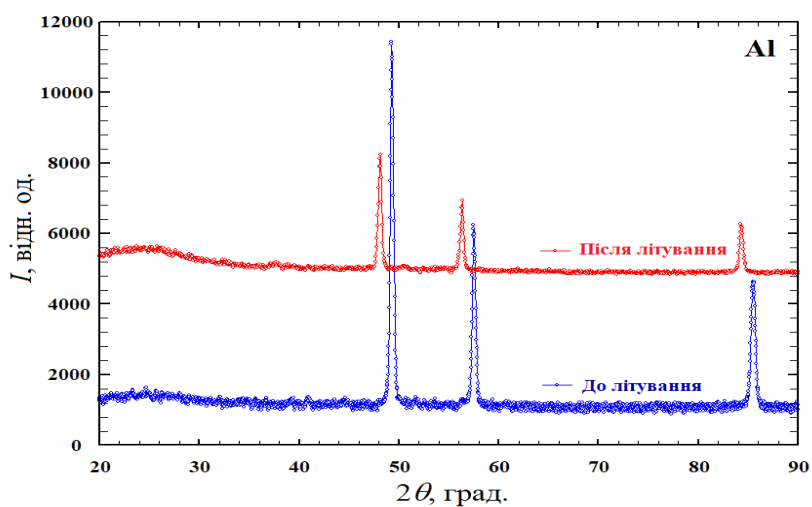
оборотного літування, тому що, як наслідок, утворюються тверді розчини заміщення, положення атомів p -елемента, наприклад, Al, у структурі яких займає статистична суміш з атомів Al та Li. Основною фазою до літування у сплавi $V_{25}Al_{75}$ є VAl_3 (СТ $TiAl_3$, ПГ $I4/mmm$), а після електрохімічного літування – твердий розчин заміщення $V_3Al_{1-x}Li_x$ з більшими параметрами елементарної комірки (відносне збільшення об'єму $\Delta V/V = 1\%$).

Таблиця 3.1 Фазовий склад зразків і параметри елементарної комірки виявлених фаз

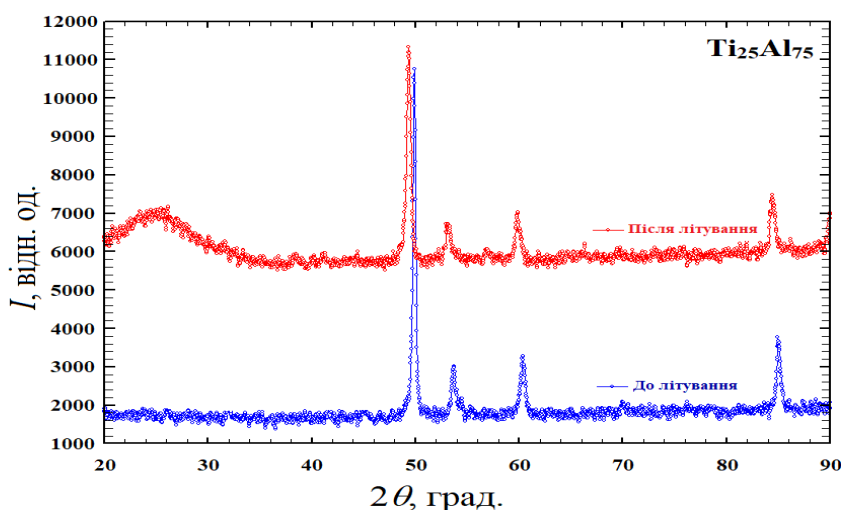
Зразок	Параметри елементарної комірки виявлених фаз		
	до літування	після літування	$\Delta V/V$, %
Al	Al $a = 4,0374(2) \text{ \AA}$, $V = 65,81(1) \text{ \AA}^3$	$Al_{1-x}Li_x$ $a = 4,0413(3) \text{ \AA}$, $V = 66,00(1) \text{ \AA}^3$; $Li_3Al_2^*$ $a = 4,5160(8) \text{ \AA}$, $c = 14,239(9) \text{ \AA}$, $V = 251,4(1) \text{ \AA}^3$; $LiAl_3^*$ $a = 4,0222(4) \text{ \AA}$, $V = 65,07(2) \text{ \AA}^3$	0,29
$Ti_{25}Al_{75}$	$TiAl_3$ $a = 3,8466(4) \text{ \AA}$, $c = 8,578(1) \text{ \AA}$, $V = 126,93(3) \text{ \AA}^3$	$TiAl_{3-x}Li_x$ $a = 3,8499(7) \text{ \AA}$, $c = 8,591(3) \text{ \AA}$, $V = 127,34(5) \text{ \AA}^3$; $Li_3Al_2^*$ $a = 4,5228(7) \text{ \AA}$, $c = 14,236(8) \text{ \AA}$, $V = 252,2(1) \text{ \AA}^3$; $LiAl_3^*$ $a = 4,0222(6) \text{ \AA}$, $V = 65,07(3) \text{ \AA}^3$	0,32
$V_{25}Al_{75}$	VAl_3 $a = 3,7594(3) \text{ \AA}$, $c = 8,257(1) \text{ \AA}$, $V = 116,71(2) \text{ \AA}^3$; $(V_3Al)^*$ $a = 4,8396(8) \text{ \AA}$, $V = 113,35(5) \text{ \AA}^3$	$VAl_{3-x}Li_x$ $a = 3,7750(3) \text{ \AA}$, $c = 8,272(1) \text{ \AA}$, $V = 117,89(2) \text{ \AA}^3$; $(V_3Al_{1-x}Li_x)^*$ $a = 4,8472(8) \text{ \AA}$, $V = 113,88(5) \text{ \AA}^3$; $LiAl_3^*$ $a = 4,0224(4) \text{ \AA}$, $V = 65,08(2) \text{ \AA}^3$; $Li_3Al_2^*$ $a = 4,5148(5) \text{ \AA}$, $c = 14,257(3) \text{ \AA}$, $V = 251,69(6) \text{ \AA}^3$	1,01 0,47
$Ti_{50}Al_{50}$	$TiAl$ $a = 3,1874(2) \text{ \AA}$, $c = 3,9568(2) \text{ \AA}$, $V = 40,199(8) \text{ \AA}^3$; $TiAl_3^*$ $a = 3,8215(2) \text{ \AA}$, $c = 8,588(1) \text{ \AA}$, $V = 125,42(2) \text{ \AA}^3$;	$TiAl_{1-x}Li_x$ $a = 3,1986(5) \text{ \AA}$, $c = 3,9629(6) \text{ \AA}$, $V = 40,54(1) \text{ \AA}^3$; $TiAl_{3-x}Li_x^*$ $a = 3,8375(3) \text{ \AA}$, $c = 8,607(1) \text{ \AA}$, $V = 126,76(3) \text{ \AA}^3$; $LiAl_3^*$ $a = 4,0101(3) \text{ \AA}$, $V = 64,48(2) \text{ \AA}^3$; $Li_3Al_2^*$ $a = 4,5085(3) \text{ \AA}$, $c = 14,171(4) \text{ \AA}$, $V = 249,46(6) \text{ \AA}^3$;	0,85 1,07

		Li₉Al₄* $a = 18,86(3) \text{ \AA}, b = 4,500(5) \text{ \AA}, c = 5,416(3) \text{ \AA},$ $\beta = 105,3(1)^\circ, V = 443,4(6) \text{ \AA}^3$	
Ti ₇₅ Al ₂₅	Ti₃Al $a = 5,7549(3) \text{ \AA},$ $c = 4,6011(4) \text{ \AA},$ $V = 131,96(2) \text{ \AA}^3;$ α-Ti $a = 2,9363(5) \text{ \AA},$ $c = 4,689(1) \text{ \AA},$ $V = 35,01(1) \text{ \AA}^3$	Li_{x+y}Ti₃Al_{1-y} $a = 5,7959(8) \text{ \AA}, c = 4,632(1) \text{ \AA}, V = 134,77(4) \text{ \AA}^3;$ α-Ti $a = 2,9456(7) \text{ \AA}, c = 4,701(2) \text{ \AA}, V = 35,32(2) \text{ \AA}^3$ Li₃Al₂* $a = 4,4603(8) \text{ \AA}, c = 14,199(3) \text{ \AA}, V = 244,65(9) \text{ \AA}^3;$ невідома фаза*	2,13 0,86

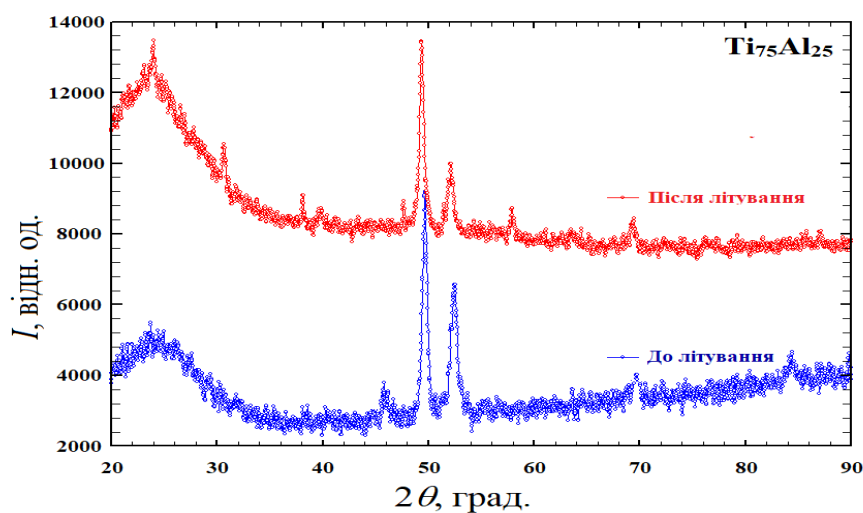
* – слідові кількості фази



a



б



в

Рис. 3.1 Дифрактограми досліджених зразків до та після електрохімічного літування

На зарядних кривих присутні два плато, які характеризують дві послідовні реакції – включення та заміщення (рис. 3.2, в, г). Оборотна кількість літію невелика – 0,057 Li/ф.о. (1,43 ат. % Li). Механізм двостадійного електрохімічного літування також проявляється для фази TiAl_3 , що кристалізується у власному структурному типі. Дифрактограми вихідного зразка та після 50-ти циклів літування-делітування наведені на рис. 3.1.,б Простежуємо кращу дифузію літію у структурі. При оборотному делітуванні

отримуємо 0,062 Li/ф.о. (1,55 ат. % Li) [30]. Заряд-розрядні криві для прототипів акумуляторів з електродами на основі VAl_3 та TiAl_3 представлені на рис. 3.3.

3.2.2 Електрохімічне літування сплаву $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$

Рентгенофазовий аналіз сплаву $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$ (див. таблиця 3.1, в) підтвердив утворення очікуваної бінарної фази Ti_3Al (СТ Mg_3Cd , ПГ $R\bar{6}_3/mmc$) з невеликою кількістю домішки $\alpha\text{-Ti}$ (СТ Mg , ПГ $R\bar{6}_3/mmc$). Під час електрохімічного літування зразка простежували проходження двох процесів, підтвердженням чого слугували два плато на зарядних та розрядних кривих: I – включення атомів Li в октаедричні пустоти, утворені чотирма атомами Ti та двома атомами Al [LiTi_4Al_2], та II – часткове заміщення атомів Al на атоми Li з утворенням фази, склад якої можна представити як $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_3\text{Al}_{1-y}$. У цьому випадку, на відміну попередніх, протяжність твердого розчину включення є досить великою – оборотна кількість літію при деінтеркаляції сягає 0,15 Li/ф.о., що є значною величиною для щільно упакованої структури. Це значення є сумою кількості літію, що вийшла з октаедричних пустот структури $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_3\text{Al}_{1-y}$, та бінарних фаз Li_3Al_2 , Li_9Al_4 . Ймовірна кристалічна структура тернарної фази $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_3\text{Al}_{1-y}$ представлена на рис. 3.4. Після електрохімічного включення атомів Li на дифрактограмі зразка крім двох вихідних фаз Ti_3Al і $\alpha\text{-Ti}$ додатково присутні рефлекси нової фази Li_3Al_2 та невідомої фази (рис. 3.1, в). Внаслідок електрохімічних процесів відбувається значна аморфізація зразка та розширення профілю рентгенівських піків. Відносне збільшення

³⁰. Kordan V. M. Electrochemical insertion of Lithium into binary phases with TiAl_3 -type of structure / V. M. Kordan, O. R. Zhyshkovych, N. M. Davydyuk, O. Ya. Zelinska,

V. V. Pavlyuk, R. Ya. Serkiz // Тези доповідей IX Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017» (м. Харків, 18-20 квітня 2017 р.). – 2017. – С. 18-19.

об'єму основної фази $\Delta V/V = 2,13\%$ [31]. Також впродовж перших циклів (до 10-го) спостерігаємо проходження активаційних процесів на поверхні та в об'ємі зразків, що знаходять своє відображення у багатьох зламах та стрибках потенціалу на зарядних кривих в інтервалах 2,0-3,5 В. Процес літування відбувається у кілька послідовних етапів: включення атомів Li в порожнечи структури та подальше часткове заміщення атомів Al на атоми Li, при цьому тривалість кожного з етапів для різних зразків є різною. Електродні (заряд-розрядні) характеристики для матеріалу на основі Ti_3Al наведені на рис. 3.3, ϵ , δ .

3.2.3 Електрохімічне літування сплаву $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$

У результаті фазового аналізу сплаву складу $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$, крім очікуваної фази TiAl (СТ CuAl , ПГ $P4/mmm$), яка характеризується значною областю гомогенності, виявлено слідові кількості TiAl_3 . Розрахунки, проведені за результатами електрохімічного літування показали, що максимальна кількість літію при деінтеркаляції становила 0,025 Li/ф.о. У кожному випадку підтвердженням утворення статистичної суміші (Li,Al) у структурах вихідних сполук після літування є утворення бінарних фаз LiAl_3 , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 як результату взаємодії вивільнених атомів Al з атомами Li [32]. Склад цих бінарних фаз, очевидно, залежить від умов експерименту та локальної

³¹. Кордан В. Електрохімічний синтез та властивості фази $\text{Li}_{x+y}\text{Ti}_3\text{Al}_{1-y}$ / В. Кордан,

О. Жишкович, О. Зелінська, І. Тарасюк, В. Павлюк // Збірник тез доповідей XX Наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (м. Одеса, 27-28 вересня 2018 року). – 2018. – С. 75.

³². Kordan V. M. Electrochemical synthesis of the $\text{TiAl}_{1-x}\text{Li}_x$ phase / V. M. Kordan, O. R. Zhyshkovich, O. Ya Zelinska, V. V. Pavlyuk // Book of abstracts I International (XI Ukrainian) scientific conference for students and young scientists "Chemistry Current Problems" (Vinnytsia, 27-29 March, 2018). – P. 96.

концентрації іонів чи атомів літію на поверхні та в об'ємі зразка. Заряд-розрядні характеристики ХДЕЕ з електродом на основі $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ наведені на рис. 3.3, в, г.

Утворення проміжних фаз літію з *p*-елементами, які входять до складу електродів є загальною тенденцією. Така взаємодія залежить від концентрації металоїда в сполуці, типу кристалічної структури та фізико-хімічних параметрів (найголовнішим є атомний та ковалентний радіус атома і значення електронегативності). Зі стибієм утворення проміжних фаз Li_xSb_y є більш вираженим, що також проявляється у частковій аморфізації зразка [33].

³³. Кордан В. Особливості електрохімічного літування сполук систем $\text{Ti}-\{\text{Al}, \text{Sb}\}$ / В. Кордан, Т. Федак, О. Жишкович, І. Тарасюк, О. Зелінська, В. Павлюк, Р. Серкіз // Збірник наукових праць: XVII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019” (м. Львів, 2019). – 2019. – С. Н28.

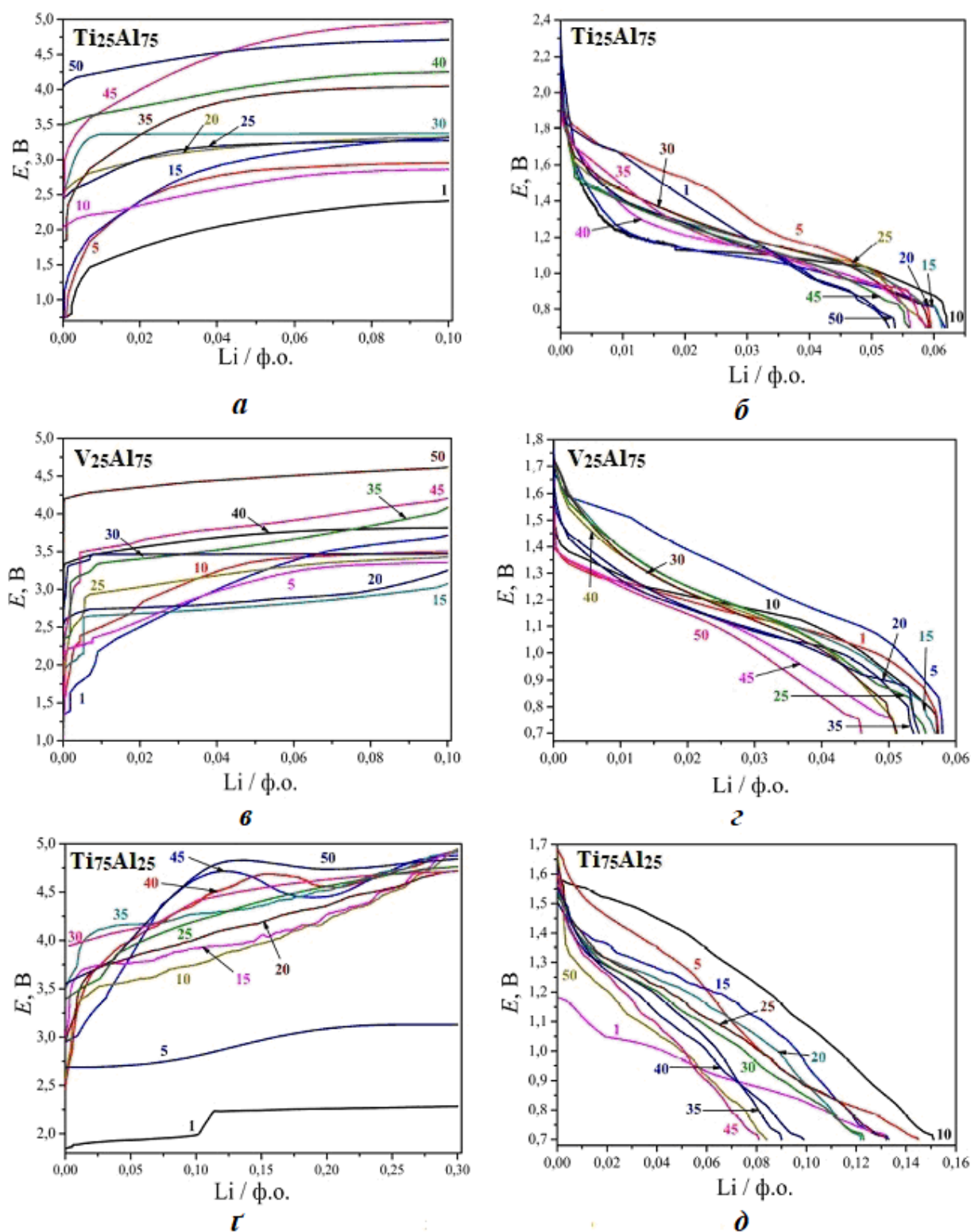


Рис. 3.2. Зарядні (*a*, *в*, *г*) та розрядні (*б*, *з*, *д*) криві для прототипів ХДЕЕ на основі сплавів Ti₂₅Al₇₅, V₂₅Al₇₅ та Ti₇₅Al₂₅

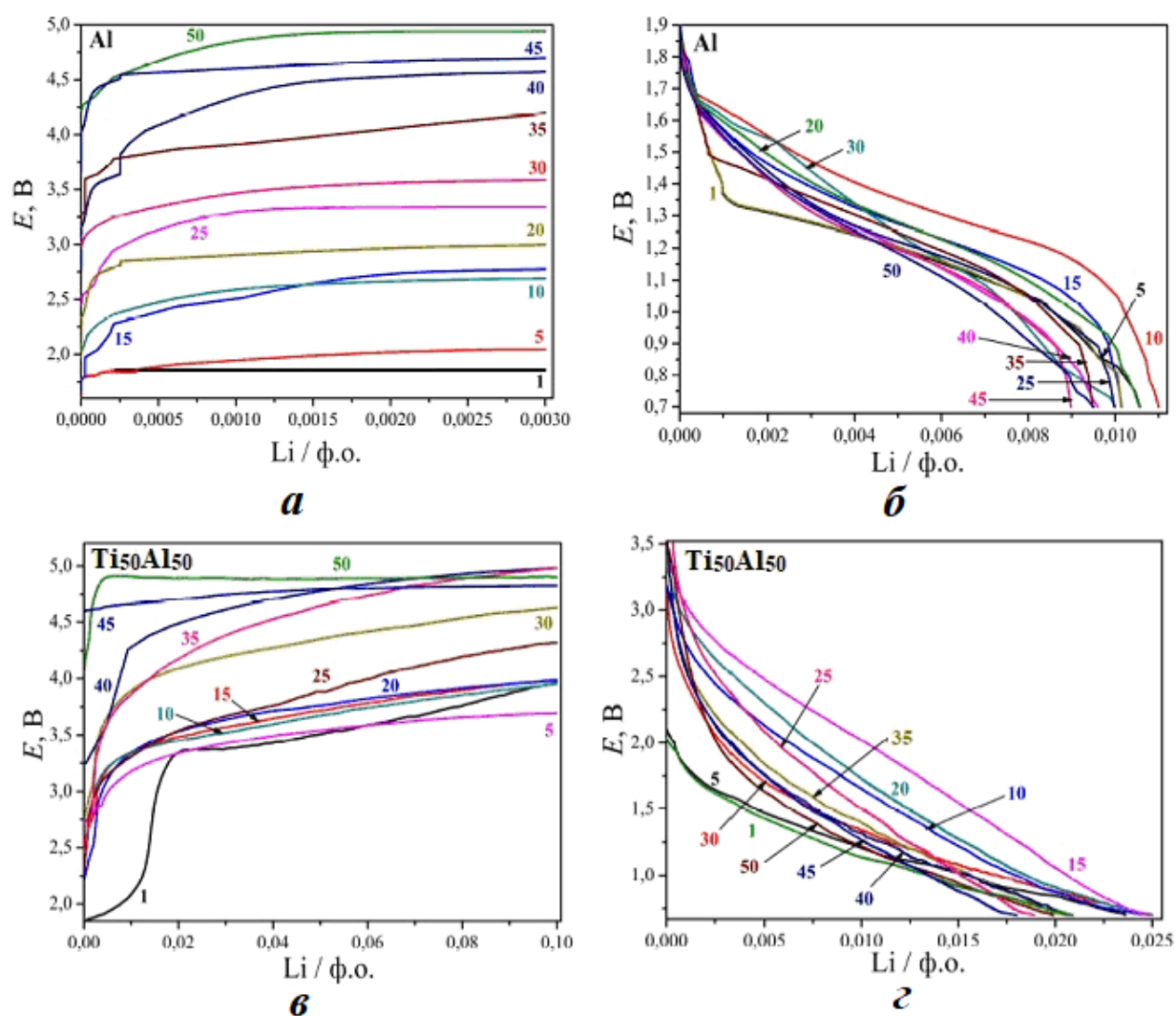


Рис. 3.3 Зарядні (а, в) та розрядні (б, г) криві для прототипів ХДЕЕ на основі зразків Al та Ti₅₀Al₅₀

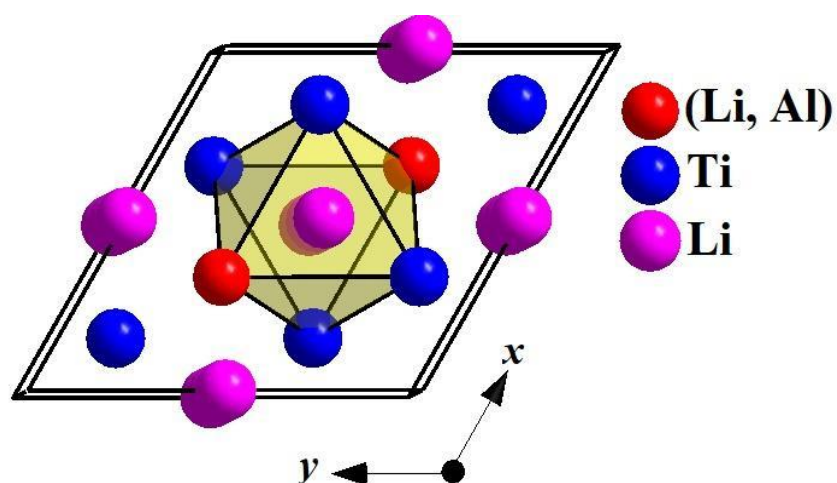


Рис. 3.4. Елементарна комірка твердого розчину включення-заміщення Ti₃Al_{1-x}Li_{x+y} та координаційний многогранник для втілених атомів літію (октаедр [LiTi₄(Li,Al)₂])

3.3 Дослідження поверхні електродів методами СЕМ та ЕДРС

Дослідження складу поверхні зразків методом ЕДРС показало, що після електрохімічного літування кількісне співвідношення між титаном та алюмінієм чи ванадієм та алюмінієм змінюється на користь *d*-елемента. Також в усіх випадках після електрохімічного літування поверхня матеріалу анода набула більшої питомої площі та стала рихлішою, зменшився розмір зерен кристалічної фази та відбулася часткова аморфізація матеріалу, зміна морфології поверхні зразків, підтвердженням чому є розширення профілю піків та поява аморфних гало на дифрактограмах після літування (рис. 3.1) та порівняння СЕМ-зображень матеріалів до і після інтеркаляції літію (рис. 3.5). Електроди на основі TiAl_3 , TiAl , Ti_3Al , VAl_3 демонструють задовільний результат щодо кількості інтеркальованого літію та ємності розряду, тому що в процесі дослідження ми зіштовхнулися з проблемами втрати ємності прототипу ХДЄЕ та побічними електрохімічними процесами. Найважливіша причина цього – це утворення літійвмісних твердих розчинів заміщення на основі вихідних фаз, для яких характерна невелика оборотність процесу, тобто атоми Li у цих структурах мають меншу мобільність порівняно з твердими розчинами включення.

На зниження характеристик ХДЄЕ впливає аморфізація та руйнування електродних матеріалів зі збільшенням числа циклів, що призводить до втрати кристалічності зразків та зменшення у структурі вакантних положень для інтеркаляції літію. Інша причина втрати ємності – це хімічна взаємодія атомів чи йонів літію з атомами алюмінію, що призводить до обмеження дифузії. Чим менша за енергією хімічна взаємодія між атомами, що утворюють пустоту, і літію, тим легше проводити літування-делітування без руйнування кристалічної структури матеріалу [34].

³⁴. Кордан В. Особливості електрохімічного літування бінарних інтерметалідів систем $\{\text{Ti}, \text{V}\}-\text{Al}$ / В. Кордан, О. Жишкович, О. Зелінська,

Оскільки різниця в електронегативностях алюмінію та літію є не дуже значною (за Полінгом $\chi(\text{Li}) = 0,98$, $\chi(\text{Al}) = 1,61$), то структура вихідної фази зберігається, а реакції заміщення та розкладу відбуваються не дуже активно. Отже, різна кількість літію, що інтеркалюється у структури зразків, залежить від складу матеріалу, розміру пористості та різної здатності до деформації.

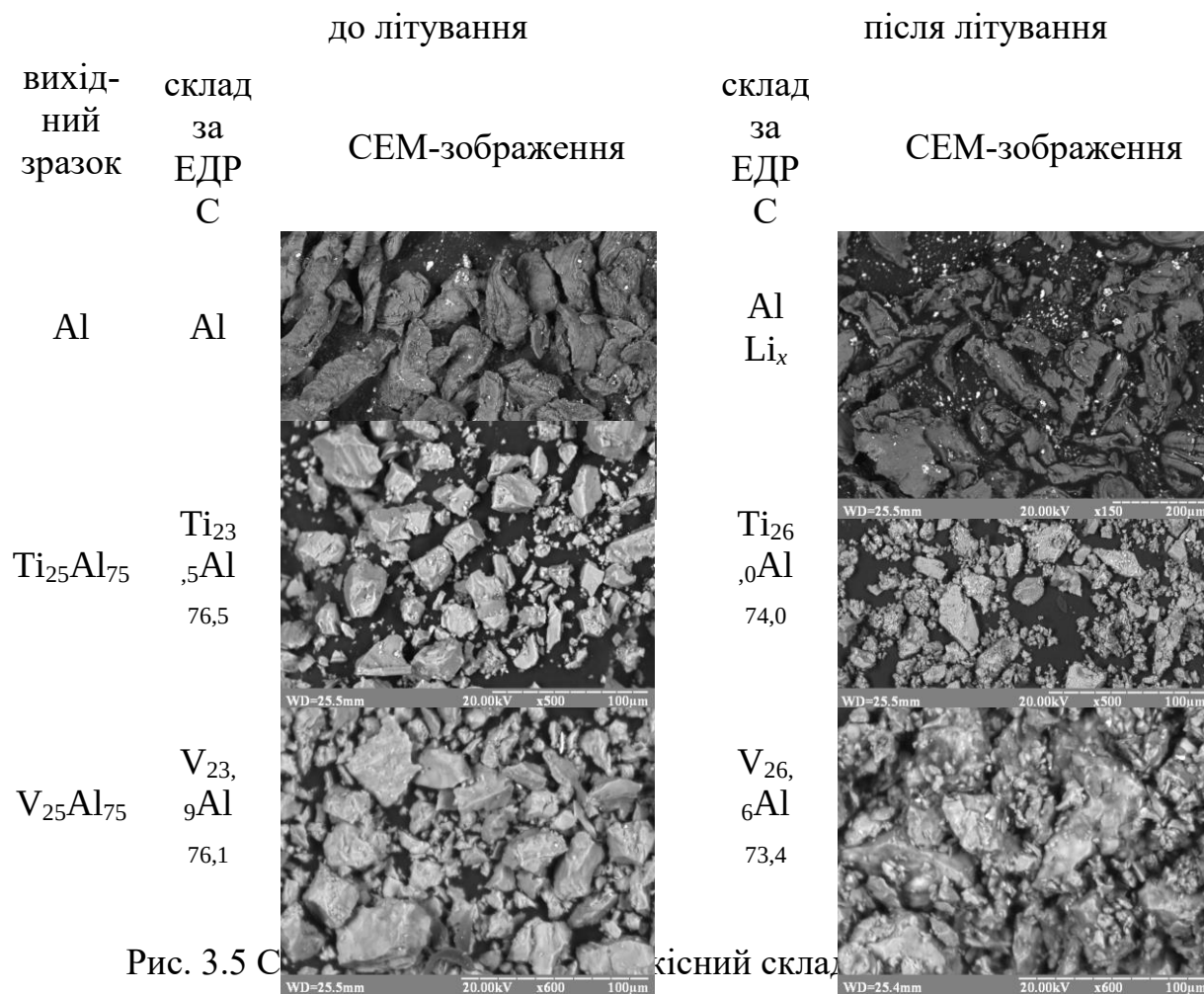


Рис. 3.5 Складний склад електрохімічного втілення літію

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано фізико-хімічні параметри та кристалографічні характеристики чистих компонентів та бінарних фаз систем Li–Al, Ti–Al, Li–Ti та умови їхньої кристалізації.
2. Методом електродугового сплавлення синтезовано 3 сплави системи Ti–Al та 1 сплав системи V–Al складу $Ti_{75}Al_{25}$, $Ti_{50}Al_{50}$, $Ti_{25}Al_{75}$, $V_{25}Al_{75}$ та за допомогою рентгенівської порошкової дифракції та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено кількісний та якісний склад фаз у сплавах.
3. Проведено електрохімічне літування 4 подвійних сплавів складу $Ti_{75}Al_{25}$, $Ti_{50}Al_{50}$, $Ti_{25}Al_{75}$, $V_{25}Al_{75}$ та металічного алюмінію впродовж 50 циклів заряд-розряду. Для усіх електродів є характерним проходження двох послідовних реакцій: включення атомів Літію у порожнечи структури сполук та подальше часткове заміщення атомів Алюмінію на Літій. Номінальна напруга ХДЕЕ з анодними матеріалами на основі цих сплавів є в інтервалі потенціалів 1,10–2,00 В.
4. Виявлено, що у структурі Ti_3Al Літій, ймовірно, втілюється в октаедричні порожнечи положень (6g), утворені 2 атомами Al і 4 атомами Ti. Як електроди у літій-іонних хімічних джерелах електричної енергії досліджені сплави характеризуються оборотною кількістю літію: $TiAl_3$ (0,062 Li/ф.о.), VAl_3 (0,057 Li/ф.о.), $TiAl$ (0,025 Li/ф.о.), Ti_3Al (0,150 Li/ф.о.) та Al (0,011 Li/ф.о.).
5. Електрохімічні характеристики електродів на основі фаз Ti_xAl_y є цікавими та перспективними з огляду густини матеріалу, його циклічної відтворюваності та теоретичної ємності. Для покращення властивостей потрібно ретельніше дослідити умови заряджання-розряджання для зменшення частки побічних процесів.
6. Втрата ємності анодних матеріалів з часом зумовлена утворення твердих розчинів заміщення зі статистичною сумішшю (Li, Al), що демонструють неповне делітування при розряді, а також частковою аморфізацією зразка, що спричиняє руйнування його вихідної структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ