

УДК 546.3-34'57'81

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Li-Ag-Sn

І. Тарасюк<sup>1</sup>, Г. Дмитрів<sup>1</sup>, В. Павлюк<sup>1</sup>, Г. Паулі<sup>2</sup>, Г. Еренберг<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

<sup>2</sup> Інститут матеріалознавства, Технічний університет м. Дармштадт,  
Петерсенштрассе, 23, D-64287 Дармштадт, Німеччина

<sup>3</sup> Інститут твердого тіла і дослідження матеріалів ім. Г. Лейбніца,  
Гельмгольтцштрассе, 20, D-01069 Дрезден, Німеччина

Методами рентгенофазового і частково рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-Ag-Sn при 200 °С в повному концентраційному інтервалі. Методом порошку підтверджено кристалічну структуру сполук Li<sub>2</sub>AgSn та LiAg<sub>2</sub>Sn (структурний тип CuHg<sub>2</sub>Ti і MnCu<sub>2</sub>Al, просторова група *F43m* і *Fm3m*, *a* = 0,65749(2) і *a* = 0,65933(2) нм, відповідно). Виявлено існування нової сполуки складу ~Li<sub>278</sub>Ag<sub>40</sub>Sn<sub>114</sub>, кристалічна структура якої поки що не встановлена.

*Ключові слова:* Літій, кристалічна структура, потрійна система, фазові рівноваги.

Перші дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Li-Ag-Sn відбувались ще у кінці 60-х років ХХ сторіччя. Саме тоді автори [1, 2] незалежно один від одного повідомили про існування у ній сполук LiAg<sub>2</sub>Sn та Li<sub>2</sub>AgSn, але приписали останній різні просторові групи (ПГ) – *Fm3m* і *F43m*, відповідно. Тільки у 2003 році у праці [3] методом монокристала підтвердили, що LiAg<sub>2</sub>Sn належить саме до структурного типу (СТ) MnCu<sub>2</sub>Al. Роєннебро та ін. у 2004 і 2005 роках опублікували праці [4, 5], у яких запропонували для LiAg<sub>2</sub>Sn СТ CuHg<sub>2</sub>Ti, а для Li<sub>2</sub>AgSn – MnCu<sub>2</sub>Al. Для інтерметаліду LiAg<sub>2</sub>Sn вони визначили протяжність області гомогенності до складу Li<sub>1,5</sub>Ag<sub>1,5</sub>Sn, а для Li<sub>2</sub>AgSn – до Li<sub>1,7</sub>Ag<sub>1,3</sub>Sn. Досліджувані сплави виготовили методом помолу. Також ці автори зазначають, що Li<sub>1,5</sub>Ag<sub>1,5</sub>Sn, синтезований електрохімічною інтеркаляцією Літію, ліпше описується у СТ MnCu<sub>2</sub>Al. Це вони пояснюють меншою розупорядкованістю в атомних положеннях при механічному способі приготування сплавів. У 2004 році Лупу та ін. [6] повідомили про досліджену при –50 °С методом монокристала сполуку Li<sub>17</sub>Ag<sub>3</sub>Sn<sub>6</sub> (ПГ *P31m*). Її разом з невідомою фазою отримали високотемпературною реакцією у танталових контейнерах при 12 % надлишку Літію та Аргентуму. Метою нашої роботи стало дослідити взаємодію компонентів у системі Li-Ag-Sn у повному концентраційному інтервалі та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану при 200 °С.

Сплави виготовляли двома методами синтезу, використовуючи метали такої чистоти: срібло – 0,9999, літій – 0,999, олово – 0,9999 масової частки основного компонента. При електродуговій плавці шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Контроль складу сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву, різниця не перевищувала 3 %.

Гомогенізуючий відпал проводили за температури 200 °С протягом трьох тижнів. Сплави поміщали в танталові контейнери і запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпалювали у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 5$  °С. Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Гомогенність зразків контролювали рентгенографічно. Сплави зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого. При методі тигельного синтезу розраховані кількості металів нагрівали до 1110 °С у запаєних залізних тиглях, інтенсивно їх при цьому струшуючи. При цій температурі зразки витримували протягом 10 хвилин і поступово охолоджували до звичайних умов. Потім їх відпалювали три тижні за температури 200 °С. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошкових дифрактометрах ДРОН-2,0М ( $FeK_{\alpha}$ -випромінювання) та STOE STADI P ( $MoK_{\alpha}$ -випромінювання).

Для побудови ізотермічного перерізу діаграми стану системи Li-Ag-Sn за температури 200 °С (рис. 1) виготовили та дослідили за допомогою рентгенофазового методу аналізу 56 сплавів. Гіпотетичні рівноваги в області діаграми стану, близькій до бінарних фаз  $\beta$  і  $\gamma_3$ , зображено пунктиром. Це пов'язано зі значними труднощами у виготовленні тут рівноважних сплавів.

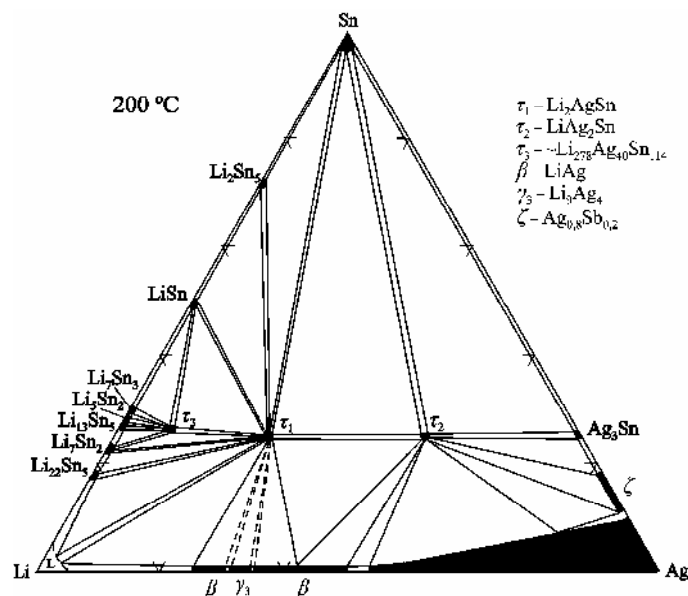


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-Ag-Sn при 200 °С

При температурі відпалу підтверджено існування таких 11 бінарних сполук:

- у системі Li-Ag:  $\beta$  (LiAg) та  $\gamma_3$  (Li<sub>9</sub>Ag<sub>4</sub>);
- у системі Li-Sn: Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>, Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>, Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>, Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>, Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>, LiSn та Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>;
- у системі Ag-Sn: Ag<sub>3</sub>Sn та  $\zeta$  (Ag<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>).

При вибраній температурі методом порошку підтверджено існування тернарних інтерметалідів LiAg<sub>2</sub>Sn (ПГ *Fm $\bar{3}m$* ,  $a = 0,65933(2)$  нм) та Li<sub>2</sub>AgSn (ПГ *F $\bar{4}3m$* ,  $a = 0,65749(2)$  нм). Зазначимо, що в літературі є різні відомості про СТ, в яких вони кристалізуються. Наші ж результати збігаються з думкою більшості дослідників, що інтерметалід Li<sub>2</sub>AgSn належить до СТ CuHg<sub>2</sub>Ti, а LiAg<sub>2</sub>Sn – до СТ MnCu<sub>2</sub>Al. На дифрактограмі LiAg<sub>2</sub>Sn чітко видно значне зростання інтенсивності піка [200], яке відбувається при заповненні позиції 8c порівняно з Li<sub>2</sub>AgSn (рис. 2). Уточнені значення параметрів комірки для серії сплавів між складами Li<sub>2</sub>AgSn і LiAg<sub>2</sub>Sn на діаграмі стану значно не відрізняються, з чого був зроблений висновок про відсутність для цих інтерметалідів протяжних областей гомогенності, що було характерним, наприклад, для системи Li-Cu-Sn [7, 8].

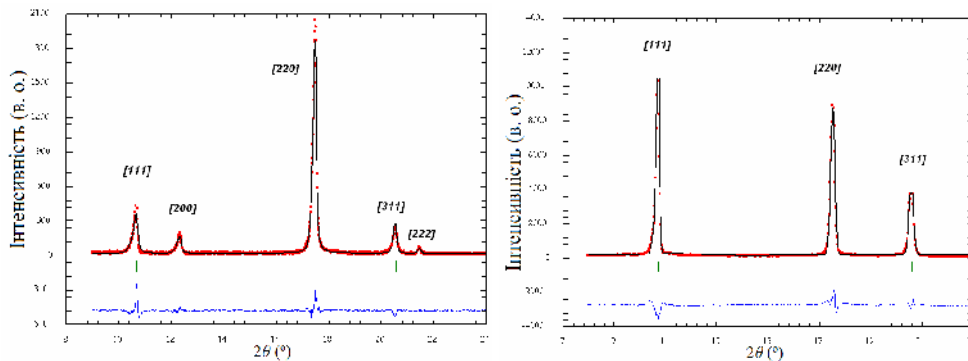
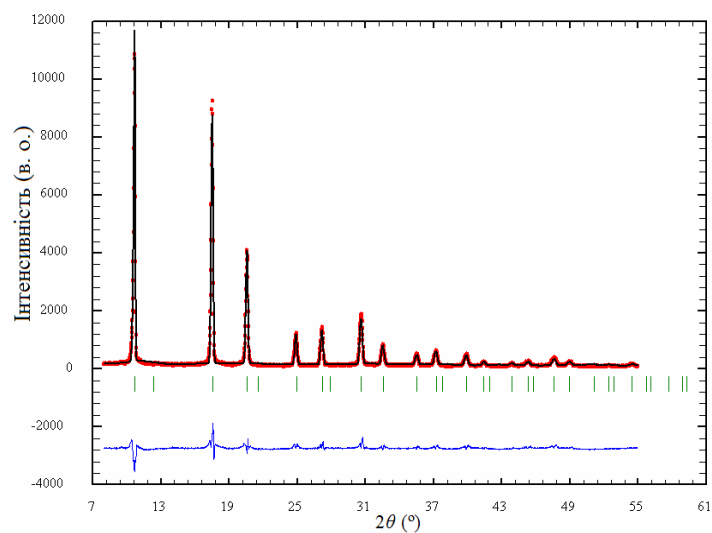


Рис. 2. Фрагменти уточнених дифрактограм сполук LiAg<sub>2</sub>Sn та Li<sub>2</sub>AgSn

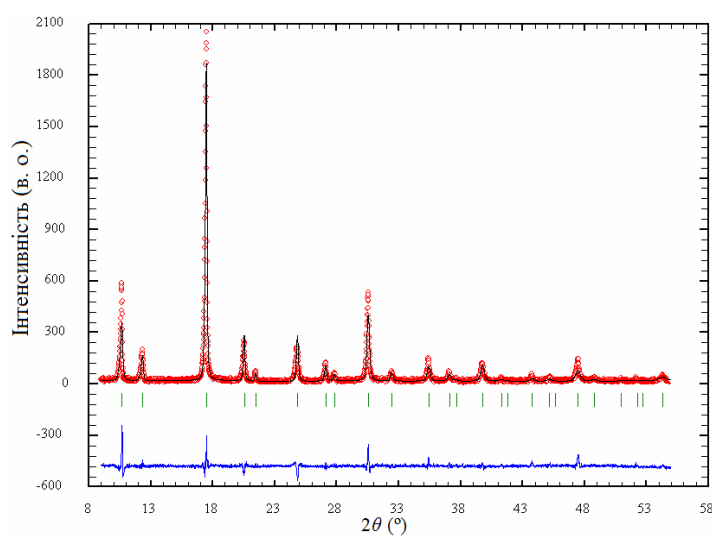
За наших умов синтезу існування сполуки Li<sub>17</sub>Ag<sub>3</sub>Sn<sub>6</sub> [6] не виявлено. Натомість, близько до цього складу спостерігаємо відбиття поки що нерозшифрованої фази у сплаві складу Li<sub>278</sub>Ag<sub>40</sub>Sn<sub>114</sub>. Така ж фаза є і у системі Li-Cu-Sn, це видно зі збігу положень піків на дифрактограмах. Розчинність третього компонента в бінарних інтерметалідах є незначною і не перевищує 5 ат. %.

Для дослідження кристалічної структури тернарних сполук методом порошку використано дифрактограми однофазових зразків, які були отримані на дифрактометрі STOE STADI P (MoK $\alpha$ -випромінювання, кроковий метод зйомки,  $8^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ , крок сканування  $0,02^\circ$ , час сканування в одній точці 10 с).

Дифрактограми були уточнені за допомогою програми FullProf [9]. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограм зразків складу Li<sub>50</sub>Ag<sub>25</sub>Sn<sub>25</sub> та Li<sub>25</sub>Ag<sub>50</sub>Sn<sub>25</sub> зображені на рис. 3 ( $R_B = 0,0587$  та  $0,0704$ , відповідно). У табл. 1 і 2 наведено уточнені параметри атомів у структурах сполук LiAg<sub>2</sub>Sn та Li<sub>2</sub>AgSn.



a



б

Рис. 3. Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (кружечки) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразків складу  $\text{Li}_{50}\text{Ag}_{25}\text{Sn}_{25}$  (a) та  $\text{Li}_{25}\text{Ag}_{50}\text{Sn}_{25}$  (б)

Таблиця 1

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{i30} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Sn	4a	0	0	0	1,12(5)
Ag	8c	1/4	1/4	1/4	1,20(4)
Li	4b	1/2	0	0	2,5

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри коливання атомів  
у структурі сполуки  $\text{Li}_2\text{AgSn}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Sn	4a	0	0	0	1,04(1)
Ag	4d	3/4	3/4	3/4	1,42(1)
Li1	4b	1/2	1/2	1/2	3,0
Li2	4c	1/4	1/4	1/4	3,0

Міжатомні віддалі мають допустимі для інтерметалічних сполук значення і наведені у табл. 3 та 4. У структурі сполук всі атоми (Аргентум, Літій і Станум) мають координаційні многогранники у вигляді 14-вершинників ромбододекадрів (рис. 4 і 5).

Таблиця 3

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів  
у структурі сполуки  $\text{Li}_2\text{AgSn}$

Атоми	$\delta, \text{нм}$	КЧ	
Sn–	4Ag	0,2837	14
	4Li2	0,2837	
	6Li1	0,3276	
Ag–	4Sn	0,2837	14
	4Li1	0,2837	
	6Li2	0,3276	
Li1–	4Li2	0,2837	14
	4Ag	0,2837	
	6Sn	0,3276	
Li2–	4Li1	0,2837	14
	4Sn	0,2837	
	6Ag	0,3276	

Таблиця 4

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів  
у структурі сполуки  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$

Атоми	$\delta, \text{нм}$	КЧ	
Sn–	8Ag	0,2855	14
	6Li	0,3297	
Ag–	4Li	0,2855	14
	6Ag	0,3297	
	4Sn	0,2855	
Li–	8Ag	0,2855	14
	6Sn	0,3297	

Значна відмінність в природі атомів, які утворюють потрійну систему, призвела до того, що в системі не утворюється твердих розчинів на основі бінарних сполук, а для обох тернарних сполук характерне існування у вузьких областях гомогенності.

Обидві сполуки кристалізуються в СТ, які є досить подібними, однак змогу розрізнити їх дає поява додаткових піків на дифрактограмі в структурі  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$  у порівнянні з  $\text{Li}_2\text{AgSn}$ .

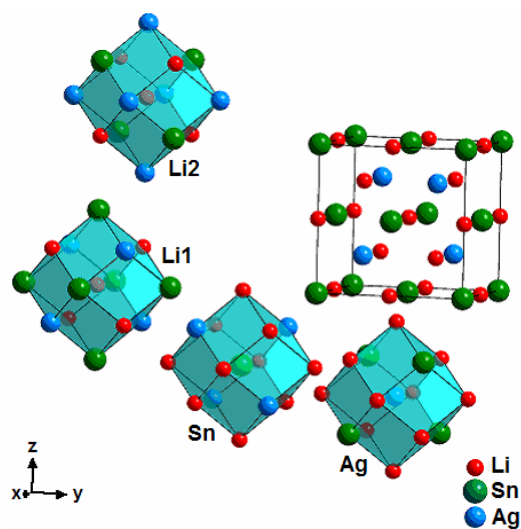


Рис. 4. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{Li}_2\text{AgSn}$

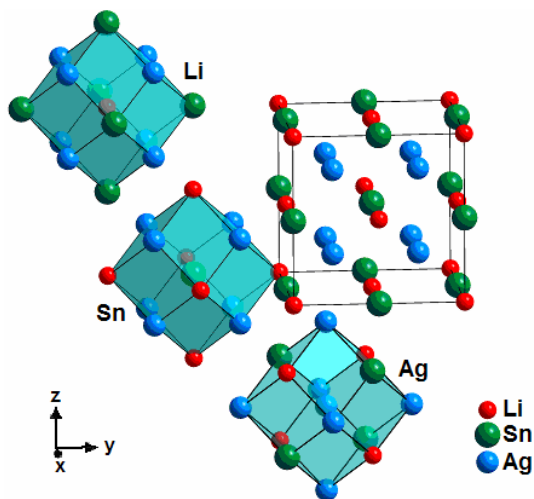


Рис. 5. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$

Якщо розглянути структури сполук, що утворюються в системах  $\text{Li-Ag-X}$  ( $X$  –  $p$ -елемент), то можна побачити, що більшість з них належить до СТ  $\text{BiF}_3$ , або до СТ, які можна вивести з нього операцією впорядкованого заміщення атомів у правильній системі точок. Це підтвердилось і для системи  $\text{Li-Ag-Sn}$ , дві сполуки якої кристалізуються у СТ  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  та  $\text{MnCu}_2\text{Al}$ .

Частина досліджень фінансово підтримана грантом DFG (EH 183/7) та за договором українсько-німецького співробітництва №М/206-2009.

1. *Schuster H.-U.* Ternäre Lithium-Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe // *Naturwissenschaften*. 1966. Vol. 53. S. 360–361.
2. *Pauly H., Weiss A., Witte H.* The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases  $\text{Li}_2\text{EX}$  ( $E = \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $X = \text{Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi}$ ) // *Z. Metallkd.* 1968. Vol. 59. P. 47–58.
3. *Wu Z.H., Hoffmann R.D., Johrendt D.* et al. Electronic Structure, Physical Properties and Ionic Mobility of  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$  // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 2561–2565.
4. *Roennebro E., Yin J.T., Kitano A.* et al. Structural analysis by synchrotron XRD of a  $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$  nanocomposite electrode for advanced Li-ion batteries // *J. Electrochem. Society*. 2004. Vol. 151. N 10. P. A1738–A1744.
5. *Roennebro E., Yin J.T., Kitano A.* et al. Comparative studies of mechanical and electrochemical lithiation of intermetallic nanocomposite alloys for anode materials in Li-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 2749–2757.
6. *Lupu C., Downie C., Guloy A.M.* et al.  $\text{Li}_{17}\text{Ag}_3\text{Sn}_6$ : A Polar Intermetallic  $\pi$ -System with Carbonate-like  $[\text{AgSn}_3]^{11-}$  Anions and Trefoil Aromatic  $[\text{Ag}_2\text{Sn}_3]^{6-}$  Layers // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 4386–4397.
7. *Павлюк В., Дмитрів Г., Тарасюк І.* та ін. Про кристалічну структуру сполук  $\text{LiCu}_2\text{Al}$ ,  $\text{LiCu}_2\text{Sn}$  та  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  // XI наук. конф. “Львівські хімічні читання–2007”, Львів. 30 травня – 1 червня 2007. С. Н49.
8. *Тарасюк І., Павлюк В., Дмитрів Г.* та ін. Кристалічна структура фаз  $\text{Li}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Sn}$  ( $T = \text{Cu, Ag}$ ) // XVII Укр. конф. з неорган. хімії. Львів. 15-19 вересня 2008. С. 179.
9. *Rodriguez-Carvajal J.* Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).

### INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE Li-Ag-Sn TERNARY SYSTEM

I. Tarasiuk<sup>1</sup>, G. Dmytriv<sup>1</sup>, V. Pavlyuk<sup>1</sup>, H. Pauly<sup>2</sup>, H. Ehrenberg<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mepodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup> *Materials Science, Darmstadt University of Technology,  
Petersenstrasse, 23, D-64287 Darmstadt, Germany*

<sup>3</sup> *Leibnitz Institute for Solid State and Materials Research,  
Helmholtzstrasse 20, D-01069 Dresden, Germany*

The interaction of the components in the Li-AgSn system at 200 °C in the whole concentration range has been investigated by means of X-ray analysis. The crystal structure of the  $\text{Li}_2\text{AgSn}$  and  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$  compounds ( $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  and  $\text{MnCu}_2\text{Al}$  structure types, space groups  $F43m$  and  $Fm3m$ ,  $a = 0.65749(2)$  and  $a = 0.65933(2)$  nm, respectively) has been confirmed by powder diffraction data.

The existence of the new  $\sim\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{Sn}_{114}$  ternary compound with still unknown crystal structure has been established.

Financial support from DFG (EH 183/7) and WTZ (№M/206 – 2009) is gratefully acknowledged.

*Key words:* Lithium, crystal structure, ternary system, phase equilibria.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Li-Ag-Sn

И. Тарасюк<sup>1</sup>, Г. Дмытрев<sup>1</sup>, В. Павлюк<sup>1</sup>, Г. Паули<sup>2</sup>, Г. Эренберг<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина

<sup>2</sup> Институт материаловедения, Технический университет г. Дармштадт,  
Петерсенитрассе, 23, D-64287 Дармштадт, Германия

<sup>3</sup> Институт исследований твердого тела и материалов им. Г. Лейбница,  
Гельмгольтцитрассе, 20, D-01069 Дрезден, Германия

Методами рентгенофазового и частично рентгеноструктурного анализа построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Li-Ag-Sn при 200 °С в полном концентрационном интервале. Методом порошка подтверждено кристаллическую структуру соединений  $\text{Li}_2\text{AgSn}$  и  $\text{LiAg}_2\text{Sn}$  (структурный тип  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  и  $\text{MnCu}_2\text{Al}$ , пространственная группа  $F43m$  и  $Fm3m$ ,  $a = 0,65749(2)$  и  $a = 0,65933(2)$  нм, соответственно). Обнаружено существование нового соединения состава  $\sim\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{Sn}_{114}$ , кристаллическая структура которого пока еще не определена.

Часть исследований финансово поддержана грантом DFG (EH 183/7) и договором №M/206-2009.

*Ключевые слова:* Литий, кристаллическая структура, тройная система, фазовые равновесия.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2009

Прийнята до друку 23.12.2009