

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І. ФРАНКА

На правах рукопису

ПАВЛЮК
Володимир Васильович

**СИНТЕЗ І КРИСТАЛОХІМІЯ
ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК ЛІТІЮ**

Спеціальність 02.00.01 — неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора хімічних наук

ЛЬВІВ — 1993

1021
Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І. Франка.

Науковий консультант — доктор хімічних наук, професор О. І. БОДАК.
Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор Т. Я. ВЕЛІКАНОВА,
доктор хімічних наук, професор Б. І. НІКОЛІН
доктор хімічних наук, професор Ю. В. ВОРОШИЛОВ

Провідна установа: Львівський політехнічний інститут.

Захист відбудеться «21» вересня 1993 р. о 15.30 год. на засіданні спеціалізованої ради Д.068.26.02 з хімічних наук у Львівському держуніверситеті (290005, м. Львів, вул. Ломоносова, 6).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету (вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано «11» серпня 1993 р.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00815225 (N)

Вчений секретар

НБ ім. В. Стефаника спеціалізованої ради
АН України

Р. В. СКОЛОЗДРА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Створення якісно нових матеріалів є необхідною умовою розвитку сучасної науки та техніки. Перспективним джерелом у цьому напрямку є інтерметалічні сполуки. Особливе місце тут посідають сплави на основі літію, які мають ряд унікальних властивостей. Проблема розвитку літакобудування та ракетної техніки тісно зв'язана з важливим завданням сучасної технології - створення особливолегких сплавів з покращеними механічними властивостями. Основна роль у розв'язанні цієї проблеми належить алюміній-літійовим та магній-літійовим сплавам, додатково легованим іншими компонентами. Ці сплави стійкі до корозії, мають добрі механічні властивості та надзвичайно легкі (питома густина знаходиться в межах від 1 до $1,8 \text{ г/см}^3$).

В останній час інтенсивно ведуться дослідження з метою використання сплавів, багатих літієм, в якості матеріалів для анодів первинних та вторинних високоенергоємних хімічних джерел струму. На даний час, поки що, найбільш широко використовуються аноди із чистого літію та сплаву LiAl, які мають ряд недоліків, і вони можуть бути усунуті при використанні потрібних та багатокомпонентних сплавів та при вдосконаленні конструкції джерел струму.

Основою для пошуку нових матеріалів є дослідження діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів, вивчення структури інтерметалічних сполук та умов їх утворення, комплексне дослідження властивостей сплавів. Накопичення експериментальних даних та виявлення закономірностей і встановлення взаємоз'язку складу, структури та властивостей сполук дасть можливість прогнозувати та створювати матеріали з необхідними характеристиками.

Подвійні системи літію достатньо добре вивчені, але до цього часу не були систематизовані та узагальнені. Потрібні системи ще недостатньо вивчені, але вже навірле необхідність узагальнення накопичених експериментальних результатів по діаграмах стану, кристалічних структурах та властивостях з метою визначення напрямків подальших робіт та областей їх використання.

Мета роботи. Комплексне дослідження взаємодії літію з металічними та напівметалічними елементами у потрібних та багатокомпонентних системах, визначення кристалічної структури та розробка основних положень кристалохімії інтерметалідів літію, вивчення фізичних та електрхімічних властивостей з метою створення нових перспективних

неорганічних матеріалів.

Основні завдання роботи:

- дослідження діаграм фазових рівноваг в потрійних та чотирьохкомпонентних системах літій з металічними та напівметалічними елементами, їх систематика та виявлення взаємозв'язку між характером взаємодії та хімічною природою компонентів;
- визначення кристалічної структури нових сполук та їх кристалохімічний аналіз з метою виявлення видів спорідненості між ними та раніше відомими, їх систематизація;
- вивчення фізичних та електрохімічних властивостей сполук літій та встановлення областей їх використання.

Наукова новизна роботи. Вперше проведено систематику подвійних та потрійних систем літій на основі узагальнення літературних та власних експериментальних даних. Встановлено вплив розмірного, електрохімічного, термодинамічного факторів та електронної будови на характер взаємодії компонентів та виявлені закономірності в утворенні бінарних та тернарних сполук. Знайдено особливості літій у структурах сполук різних груп систем в залежності від характеристик взаємодіючих елементів.

Вперше побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану 30 потрійних систем, отримано 32 потрійні та 4 чотирьохкомпонентні системи частково досліджені на предмет утворення сполук. Знайдено 162 раніше невідомі тернарні та одна чотирьохкомпонентна сполуки. Розшифровано 20 нових структурних типів тернарних інтерметалідів літій. Вивчені фізичні властивості (магнітна сприйнятливість, намагніченість, питомий електроопір, диференціальна термо-е.р.с., теплоємність та теплове розширення) 34 сполук та електрохімічні властивості 20 сплавів літій.

Основні положення, представлені до захисту:

1. Закономірності взаємодії літій з металічними та напівметалічними елементами в подвійних, потрійних та чотирьохкомпонентних системах, вплив розмірного, електрохімічного, термодинамічного факторів та електронної будови на утворення інтерметалідів літій.
2. Кристалохімічні закономірності та особливості інтерметалідів літій, взаємозв'язок та види спорідненості структурних типів та принципи їх систематики.
3. Залежності властивостей сполук від їх складу та структури. Пропозиції щодо їх практичного використання у різних галузях

промислового виробництва.

Практична цінність. На основі проведеного дослідження діаграм фазових рівноваг, кристалічної структури, фізичних та електрохімічних властивостей розроблені нові матеріали, які можуть використовуватися у промисловому виробництві. Сплави на основі Li рекомендовані нами як матеріали для анодів первинних та вторинних хімічних джерел струму з органічним електролітом (заявка на патент України №3010072) та сплави, леговані літєм, для джерел струму з водним електролітом (заявка на патент України №3010073).

Деякі тернарні сплави літїю з участю перехідних металів можуть бути рекомендовані як резистивні матеріали.

Експериментальний матеріал може бути використаний як вихідна інформація для ідентифікації нових фаз при розробці матеріалів та використовуватися в навчальних курсах з кристалохімії.

Апробація роботи. Основні положення та результати роботи викладені на XI Українській республіканській конференції по неорганічній хімії (Ужгород, 1986), IV Всесоюзній нараді по кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Бухара, 1986), I Всесоюзній школі-семінарі "Сучасні проблеми хімії багатокомпонентних металічних систем" (Звенигород, 1986), II Всесоюзній школі-семінарі "Сучасні проблеми дослідження багатокомпонентних систем" (Кратово, 1986), XII Європейській кристалографічній конференції (Москва, 1989), V Всесоюзній нараді по кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Владивосток, 1989), XII Українській республіканській конференції по неорганічній хімії (Сімферополь, 1989), I Всесоюзній нараді по літєвим джерелам струму (Новочеркаськ, 1990), VIII Всесоюзній нараді по фізико-хімічному аналізу (Саратов, 1991), II Всесоюзній нараді по літєвим джерелам струму (Саратов, 1992), VI нараді з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Львів, 1992), наукових конференціях Львівського університету (Львів, 1986-1993).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 49 робіт, в т. ч. 1 монографія, 2 заявки на патент України.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, які містять виклад роботи, висновків, списку літературних джерел і додатку, який містить методику експерименту та графіки зміни періодів решітки в областях твердих розчинів. Дисертація викладена на 414 сторінках, містить 36 таблиць, 231 рисуноків. Список використаних літературних джерел нараховує 508 назв.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми, мета, наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі зроблено аналіз всіх наявних експериментальних даних для подвійних систем Li-M та Li-X. Виявлені особливості взаємодії літію з перехідними, рідкісноземельними металами, а та р-елементами та проведено їх систематизацію. Розглянуто вплив різних факторів на характер взаємодії та структуру бінарних фаз. На основі співвідношення характеристик взаємодіючих компонентів (розмір атомів, електронна будова, електронегативність, структурні, енергетичні та термодинамічні параметри) та узагальнення теоретичних та експериментальних результатів подвійні системи літію можна розділити на 3 групи (табл. I)

В подвійних системах I групи знайдено 130 бінарних сполук, які кристалізуються в 56 структурних типах, ~50 % із них є представниками нових структурних типів. Цей факт зумовлений особливостями електронної будови та різкої відмінності літію від взаємодіючих елементів. Літій не має повних кристалохімічних аналогів, про що свідчить відсутність неперервного ряду твердих розчинів (НРТР) з будь-яким елементом Періодичної системи.

Кристалохімічний аналіз структур бінарних сполук літію виявив чіткий вплив розмірного фактору на формування характерних для них структурних типів. Якщо $r_{Li}-r_M \leq \pm 0.10 \text{ \AA}$, структури бінарних сполук є похідними від найцільніших упаковок та надструктурами до типу α -Fe (рис. I). Координація атомів кубооктаедрична (к.ч.-I2) та ромбододекаедрична (к.ч.-I4).

Якщо $r_{Li}-r_M < -0.4 \text{ \AA}$, структури бінарних сполук не споріднені до найцільніших упаковок атомів, спостерігається пониження к.ч. атомів Li.

Різниця у розмірах атомів в межах $r_{Li}-r_M = -0.4 \pm 0.07 \text{ \AA}$ та $r_{Li}-r_M \geq 0.15$ приводить до утворення сполук переважно з ікосаедричною координацією атому Li (к.ч.-I2). Зростання відмінностей у розмірах приводить до деформації ікосаедра та ромбододекаедра 1, як наслідок, до виникнення I3-вершинника (ікосаедр + I атом) та Франк-Касперівських поліедрів з к.ч.-I4-I6. В кінцевому рахунку к.ч. Li може бути I8+20 і в данному випадку літій проявляє себе як титановий R-компонент.

Ці закономірності ілюструє рис. 2, де приведено зміну к.ч. та

Таблиця I.

Розподіл подвійних систем літію по типах діаграм стану

Група	Тип діаграми стану	Елемент
I.	Повна змішуваність в рідкому та твердому станах з утворенням бінарних сполук	Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Se, Te Ag, Au, Rh, Ir, Pd, Pt
II.	Повна або часткова змішуваність в рідкому та твердому станах без утворення бінарних сполук	Be, Mg, Cu
III.	Незмішуваність компонентів як в рідкому, так і в твердому станах	Na, K, Rb, Cs, Y, La-Lu Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, U

типу многогранника в залежності від відмінностей у розмірах взаємодіючих компонентів у подвійних системах літію.

У другому розділі представлено результати дослідження потріяних систем. На даний час побудовано ізотермічні перерізи для 60 систем, в т.ч. 30 - автором. Частково вивчалось 213 систем (32 - автором). Виходячи із хімічної природи та характеристик взаємодіючих елементів, спорідненості систем, структур тернарних сполук, всі потріяні системи літію розділені на 5 груп:

1. Системи літію з лужними та лужноземельними металами. Взаємодіючі елементи значно відрізняються в розмірах атомів, та незначно в електронній будові (s-s-s та s-s-p - елементи).
2. Системи Li-M-X (M=Mg, Zn, Cd, Hg; X-p-елементи II-VI груп). Взаємодіючі елементи не сильно відрізняються в електронній будові і в розмірах атомів.
3. Системи Li-T-X (T-d-елементи; X-p-елементи II-VI груп). Атом літію є компонентом з найбільшим радіусом та є значна відмінність в електронній будові (s-d-p - елементи).
4. Системи Li-R-X (R-рідкісноземельні метали, X-p-елементи II-VI груп). Літій є компонентом із проміжним значенням розміру атома у відношенні до взаємодіючих елементів та є значна відмінність в електронній будові (s-f-p - елементи).
5. Системи Li-X'-X (X', X - p-елементи).

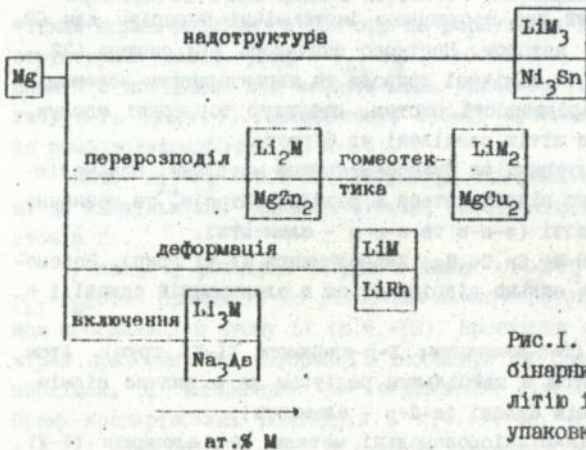
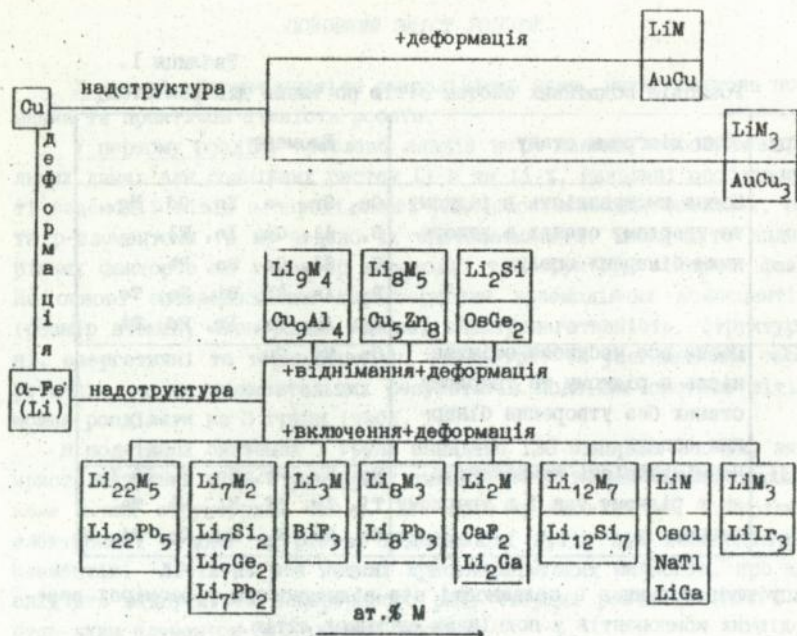


Рис.1. Зв'язок структур бінарних інтерметалідів літію із найбільшійшими упаковками.

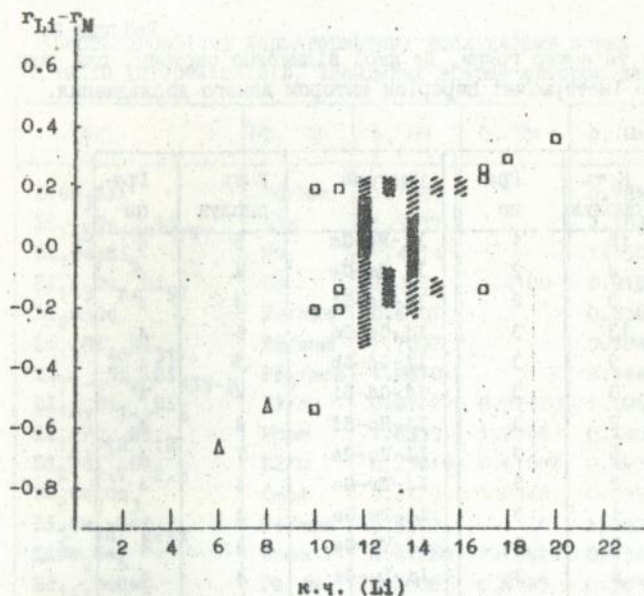


Рис.2. Зміна к.ч. та типу многогранника в залежності від різниці у розмірах атомів для бінарних сполук літію (Δ-тригональна призма, □ - кубооктаедр та його гексагональний аналог, ікосаедр, 13-вершинник, ромбододекаедр, Франк-Касперівські поліедри, □ - інші типи многогранників).

У третьому розділі узагальнено літературні та власні результати дослідження чотирьохкомпонентних систем.

Встановлено, що тверді розчини $Li_x ROu_{2-x} X_2$ (R-La, Ce; X-Si, Ge) утворюються в результаті заміщення атомів Cu на Li у вихідних тернарних сполуках $ROu_2 X_2$ (структурний тип $CeGa_2 Al_2$) до максимального значення $x=0.5$. В системі Ce-Li-Cu-Si твердий розчин $CeLi_x Cu_{2-x} Si_2$ знаходиться в рівновазі з чотирьохкомпонентною сполукою приблизного складу $CeLiCuSi_2$, структура якої не встановлена. Для рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи (Gd, Yb, Lu) утворення таких областей твердих розчинів не виявлено.

У четвертому розділі приведено опис та здійснено систематизацію структурних типів інтерметалідів літію. Приведено кристалографічні характеристики та перелік представників всіх структурних ти-

Таблиця 2.

Число сполук та номер групи, до якої віднесено системи, для яких побудовано ізотермічні перерізи автором даного дослідження.

Система	К-ть сполук	Група	Система	К-ть сполук	Група
Li-Ca-Ge	18	1	Li-Nd-Ge	5	4
Li-Mg-Si	4	2	Li-Sm-Ge	4	4
Li-Zn-Al	3	2	Li-Gd-Si	4	4
Li-Cu-Si	13	3	Li-Gd-Ge	5	4
Li-Cu-Ge	9	3	Li-Gd-Sb	5	4
Li-Ag-Si	3	3	Li-Gd-Bi	4	4
Li-Ag-Ge	2	3	Li-Ho-Si	4	4
Li-Ni-Si	6	3	Li-Ho-Ge	7	4
Li-Ni-Ge	2	3	Li-Er-Ge	4	4
Li-Ni-Sn	1	3	Li-Tm-Ge	4	4
Li-Pd-Si	5	3	Li-Yb-Ge	4	4
Li-Pd-Ge	6	3	Li-Lu-Ge	4	4
Li-Ce-Si	4	4	Li-Al-Si	4	5
Li-Ce-Ge	4	4	Li-Al-Ge	6	5
Li-Pr-Ge	6	4	Li-Al-Sn	3	5

пів сполук літію.

В досліджених системах нами знайдено 162 тернарні сполуки та одну чотирьохкомпонентну. Для 119 тернарних інтерметалідів літію повністю визначено кристалічну структуру. Вони кристалізуються у 4I структурному типі, серед яких 20 є новими (табл. 3).

В результаті аналізу структурних типів та координації атомів літію встановлено, що вона може мінятися в дуже широких межах к.ч. $-6+21$ в залежності від характеристик (розмір, електронна будова) структуроутворюючих партнерів. У випадку, коли Li в структурі є елементом з найменшим розміром, його координація подібна до координації X-компонента (тригонально-призматична або тетрагонально-антипризматична) по систематичі П.І.Крип'якевича. Коли атом Li є компонентом з проміжним розміром і є значна відмінність в електронній будові (наприклад, партнери є $-f, -p$ елементи) він проявляє себе як M-компонент, к.ч. $-8-14$. В сполуках, де атом Li має найбі-

Таблиця 3.

Кристалографічні характеристики досліджених нових структурних типів інтерметалідів, знайдених вперше автором даної роботи

Тип	Гр. гр.	a, нм	b, нм	c, нм	α, β, γ
LiCu_3Si_2	P6/mmm	1.7083		0.7853	
$\text{Li}_{1.45}\text{Cu}_{1.99}\text{Si}_{1.77}$	R $\bar{3}m$	1.3137		4.164	
$\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Si}_5$	P $\bar{3}_1$	1.4174		1.3527	
$\text{Li}_{1.13}\text{Cu}_{5.4}\text{Si}_{5.7}$	Oc	2.462	1.4120	0.9151	$\alpha=100.22^\circ$
Li_2MnGe	P4/mbm	0.6107		0.6361	
$\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{4.0}\text{Si}_{3.1}$	P6/mmm	1.7092		0.7848	
$\text{Li}_{7.7-x}\text{Ni}_{2.0}\text{Si}_{13.5-y}$	P6 $\bar{3}$ /mmm	1.2870		2.1446	
$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{7-y}\text{Si}_6$	I2/m	0.8122	0.37428	1.1069	$\beta=111.41^\circ$
$\text{Li}_{1.3}\text{Pd}_{1.2}\text{Si}_{1.2}$	Pnmm	1.8339	1.2786	0.4406	
$\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ge}_{2.3}$	B2/m	0.73419	0.67057	0.42390	$\gamma=111.43^\circ$
$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{Ge}_3$	Cmm	0.44795	1.8846	0.69570	
$\text{Li}_5\text{Ge}_{2.6}\text{Ge}_{2.2+x}$	P4/nmm	1.5402		1.0900	
LiPr_2Ge_6	Cmmm	0.41268	2.10520	0.43455	
$\text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$	P2 $\bar{1}$ /m	0.4008	0.8123	0.3875	$\gamma=104.24^\circ$
$\text{LiYb}_3\text{Ge}_{1.3}$	P2 $\bar{1}$ /b	1.1317	1.5577	1.0817	$\gamma=106.24^\circ$
Li_5AlSn_2	P4 $\bar{2}$ /nmm	0.6525		0.6409	
LiTm_4Ge_4	Pnma	0.7013	1.4429	0.7573	
LiCa_6Ge	Fm $\bar{3}m$	0.9419			
$\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Ge}_2$	P $\bar{3}m1$	0.4275		0.8102	
$\text{Li}_{1.2}\text{Mg}_3\text{Si}_4$	I $\bar{4}3d$	1.0688			

льший розмір, його координація нагадує R-компонент, координаційне число літію стає I4+2I. Близькість атомних розмірів та електронної будови компонентів приводить до утворення щільноупакованих структур або їх похідних. Координаційні многогранники літію - кубооктаедри і ромбододекаедри або їх дефектні та деформовані похідні.

Всі структурні типи інтерметалідів літію систематизовані, ба-зуючись на вищеписаних принципах.

У п'ятому розділі розглянуто кристалохімічні закономірності інтерметалідів літію, виявлено особливості характеру взаємодії літію у потрійних системах з лужними та лужноземельними, рідкісноземельними, перехідними металами та р-елементами. Встановлені стру-

ктурні особливості літій у сполуках в залежності від характеристик (розмір атомів, електронна будова, електронегативність та ін.), в результаті чого літій може проявляти себе в структурах як R-, M- та X-компонент. На основі кристалохімічного аналізу структур вота новлені види спорідненості між ними та раніше відомими.

Встановлено ряд закономірностей, які описують взаємодію компонентів у системах з участю Li. При зростанні відмінностей у розмірах, електронегативностях, електронній будові (s, p, d, f-елементи), концентрації валентних електронів і термодинамічних характеристиках кількість сполук, що утворюються в рівних системах, збільшується.

Встановлено вплив взаємодії компонентів у подвійних системах на обмежену ними потрійну. Наявність незмішування компонентів у подвійній системі завжди приводить до існування області розшарування у потрійній. Це характерно для потрійних систем з участю рідкісноземельних металів (Li-R-X), де область незмішування із подвійних систем Li-R простягається до 17-28 ат. % X-компонента. Для даного типу систем знайдено вплив р-елемента на протяжність області незмішування: для ряду Al, Ga, Si, Ge спостерігається її зменшення. Це виявлено також в системах з перехідними металами, окрім благородних, де область розшарування зменшується, а кількість тернарних сполук збільшується у потрійних системах Li-T-X (T - d-елементи, X - p-елементи) при переході від перехідного металу з менше заповненим d-рівнем до металу з більше заповненим. Наприклад, для систем Li - T - (Si, Ge, As) (де T - d-елементи IV-періоду) відсутність області незмішування та максимальна кількість тернарних інтерметалідів спостерігається для Cu, в якій d-рівень є повністю завершений (рис. 3).

Спорідненість подвійних систем, що обмежують потрійну, а також наявність ізоструктурних бінарних сполук приводить до зменшення кількості тернарних сполук та утворення протяжних твердих розчинів, НРТР або тернарних інтерметалідів з протяжними областями гомогенності. Ця закономірність виявлена у потрійних системах літій, де взаємодіючі компоненти не значно відрізняються за характеристиками (системи Li-M-X, де M - Mg, Zn, Cd, Hg, Ag, Au; X - Al, Ga, In, Tl, Sb)). Для розрізів LiM_xX_{1-x} встановлено, що НРТР утворюється при ізоструктурності бінарних сполук LiM та LiX та при співвідношенні r_M/r_X в межах $0,85 + 1,04$. В інших випадках утворюються обмежені тверді

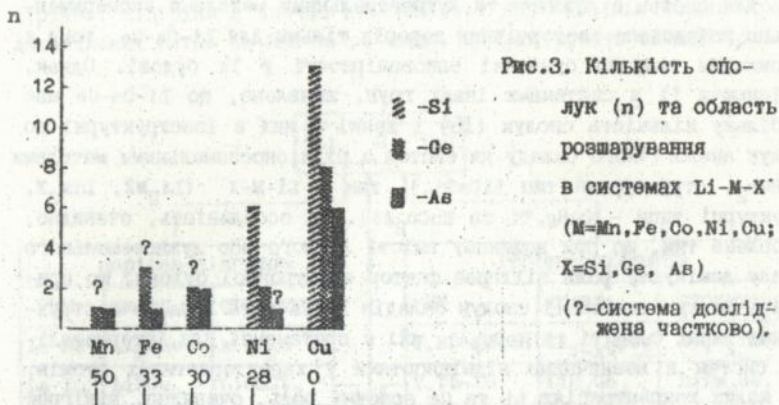


Рис.3. Кількість сполук (n) та область розширення в системах Li-M-X (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu; X=Si, Ge, As) (?-система досліджена частково).

область розширення в ат.% X

розчини та тернарні сполуки в широким областям гомогенності, причому, тернарні сполуки є ізоструктурні до однієї із бінарних або споріднені до них.

При аналізі потрійних систем Li-T-X (T- d-метали, X- p-елементи), коли постійними є два компоненти (Li та T), а змінюється компонент X, встановлено, що в групах при збільшенні "металічності" X-компоненту спостерігається тенденція до зменшення кількості тернарних сполук. Аналізувалися системи, де X-компонентом є p-елементи IV та V груп (рис.4).

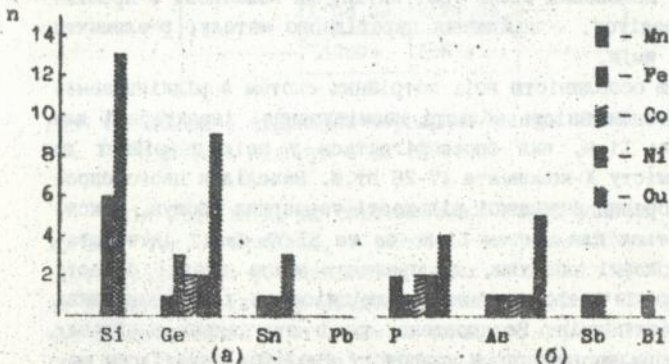


Рис. 4. Зміна кількості сполук в системах Li-M-X при збільшенні "металічності" X компонента в IV (а) та V (б) групах.

Для систем з лужними та лужноземельними металами експериментально побудовано ізотермічний переріз тільки для Li-Ca-Ge, тому є неможливим виявити будь-які закономірності у їх будові. Однак, порівнюючи її з системами інших груп, виявлено, що Li-Ca-Ge має найбільшу кількість сполук (18) і деякі з них є ізоструктурні до сполук аналогічного складу як систем з рідкісноземельними металами (LiRGe_2 , структурний тип LiCaSi_2), так і Li-M-X (Li_2MX , LiM_2X , структурні типи - CuHg_2Ti та MnCu_2Al). Ця особливість, очевидно, зумовлена тим, що при великому вмісті лужного або лужноземельного металу домінуючу роль відіграє фактор електронної будови, що приводить до кристалізації сполук складів Li_2CaGe та LiCa_2Ge в структурних типах CuHg_2Ti та MnCu_2Al , які є притяманні для інтерметалідів систем з незначними відмінностями у характеристиках атомів. При малих концентраціях Li та Ca основну роль, очевидно, відіграє розмірний фактор та електронна будова р-елементу, що приводить до реалізації структурного типу LiCaSi_2 (Ca, як компонент з атомом найбільшого розміру, займає в структурі те саме положення, що і атом РЗМ в LiRGe_2). При приблизно однаковому співвідношенні компонентів (склади LiR_6X_8 , R-лужні та лужноземельні метали, X-р-елементи) утворяться сполуки, які кристалізуються в структурних типах TiNiSi , PbFeCl та $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$, що є характерні для систем РЗМ-M-X (де M - перехідні метали, X- р-елементи). При цьому співвідношенні компонентів для всіх факторів зрівнюється і атом лужного чи лужноземельного металу, як компонент найбільшого радіусу, займає в структурі положення атома РЗМ; літій, як компонент з проміжним значенням радіусу, - положення перехідного металу; р-елементи залишаються без змін.

Характерною особливістю всіх потрійних систем з рідкісноземельними металами є наявність області незмішування, характерної для подвійних систем Li-R, яка спостерігається у всіх потрійних до максимального вмісту X-компонента 17-26 ат.%. Внаслідок цього спостерігається утворення невеликої кількості тернарних сполук, максимум спостерігається для систем Li-Но-Ge та Li-Yb-Ga (7 інтерметалідів). Всі тернарні сполуки, як правило, мають вузькі області гомогенності, що зв'язано з різкою відмінністю в характеристиках взаємодіючих компонентів. Встановлено, що в структурах знайдених сполук літій проявляє себе як М-компонент (подібно перехідним металам в системах РЗМ-M-X). Аліз складів та структур знайдених потрійних інтерметалідів показав, що між системами церієвої та

ітрієвої підгрупи є значна відмінність. Для найбільш повного ряду досліджених систем Li-R-Ge це можна проілюструвати схемою (рис.5).

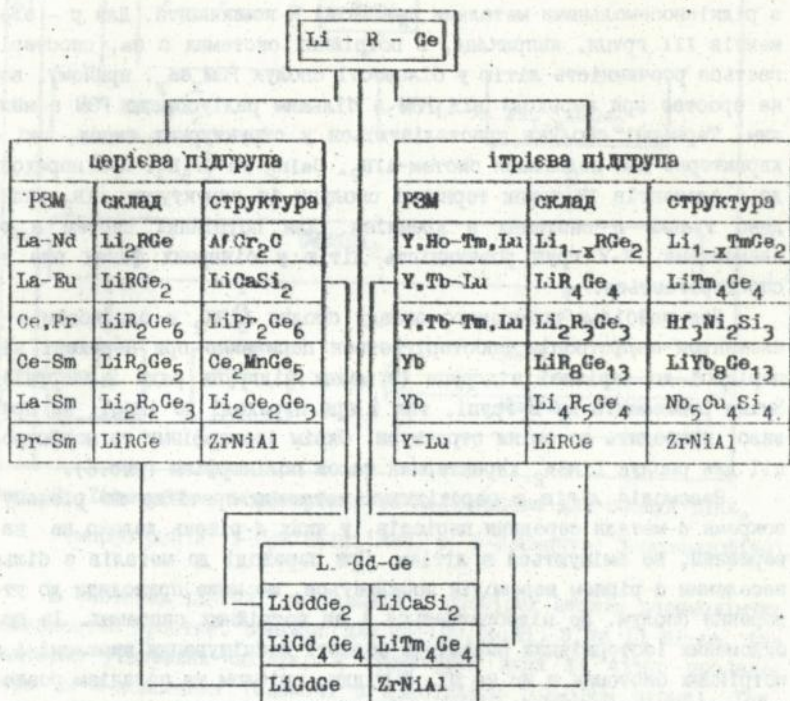


Рис. 5. Склади і структури тернарних сполук елементів церієвої та ітрієвої підгруп з Li та Ge.

Слід відмітити, що системи однієї підгрупи не є повними аналогами. Так, наприклад, в системі Li-Ce-Ge існує сполука складу $Li_5Ce_{26}Ge_{22}$, яка не знайдена в інших системах цієї підгрупи, та не утворюється інтерметалід еквіатомного складу із структурою типу $ZrNiAl$. В системах з Nd та Sm не знайдено сполук із структурою типу $LiPr_2Ge_6$, що утворюються з церієм та празеодимом. Окрім того, в системі Li-Sm-Ge немає сполуки із структурою $AlCr_2C$. Для ітрієвої підгрупи найбільші відмінності спостерігаються для системи Li-Yb-

Ge. Очевидно, це можна пояснити індивідуальними особливостями кожного рідкоземельного металу, що пов'язано із змінами в їх атомних розмірах та в електронній будові.

Деякі закономірності можна виявити, аналізуючи системи літію в рідкісноземельними металами при зміні X-компонента. Для р-елементів III групи, наприклад, в потрійних системах з Ga, спостерігається розчинність літію у більшості сполук RZM_xGa_y , причому, вона зростає при переході від RZM з більшим радіусом до RZM з меншим. Ternарні сполуки кристалізуються у структурних типах, які є характерні для подвійних систем AlB_2 , $CaIn_2$ та Cr_5B_3 . При переході до р-елементів IV-групи ternарні сполуки із структурою AlB_2 знайдено тільки в системах з кремнієм. Для потрійних систем з р-елементами IV-V груп розчинність літію у бінарних фазах вже не спостерігається.

Для найбільш поширеного складу сполук $LiRX_2$ з однаковим р-елементом морфотропія спостерігається переважно при переході від церієвої до ітрієвої підгрупи (в межах підгрупи ряди ізоморфні). Зміна р-елемента як в групі, так і при переході до іншої, як правило, приводить до зміни структури. Окрім ізоморфізму та морфотропії для сполук $LiRSe_2$ характерний також поліморфізм (рис.6).

Взаємодія літію з перехідними металами протікає по різному, зокрема d-метали середини періодів, у яких d-рівень далеко не завершений, не змішуються з літієм. При переході до металів з більш заселеним d-рівнем взаємодія посилюється, що може приводити до утворення сполук. Це відображається і на потрійних системах. Із побудованих ізотермічних перерізів області незмішування виявлені і в потрійних системах з Mn та Ni. З міддю, сріблом та паладієм розшарування не спостерігається та характерно утворення більшої кількості ternарних інтерметалідів.

Найбільш характерними окладами ternарних інтерметалідів систем $Li-T-X$, $Li-M-X$ та $Li-X'-X$ є $Li_2T(M,X')X$, $LiT(M,X')_2X$ та $LiT(M,X')X_2$ із структурами типів BiP_3 , $NaTl$ (із статистичним заповненням частини позицій) та $MnCu_2Al$, $CuHg_2Ti$ (із впорядкованим розподілом атомів). Причому, структурні типи BiP_3 та $NaTl$ реалізуються при співвідношенні радіусів атомів взаємодіючих елементів в межах r_M/r_{Li} та $r_{Li}/r_X \approx 0.9+1.1$. Подальше зростання відмінностей у розмірах приводить до утворення сполук з впорядкованим розподілом атомів $MnCu_2Al$ та $CuHg_2Ti$ і в кінцевому рахунку - до деформованих похідних Li_2MnGe (рис. 7).

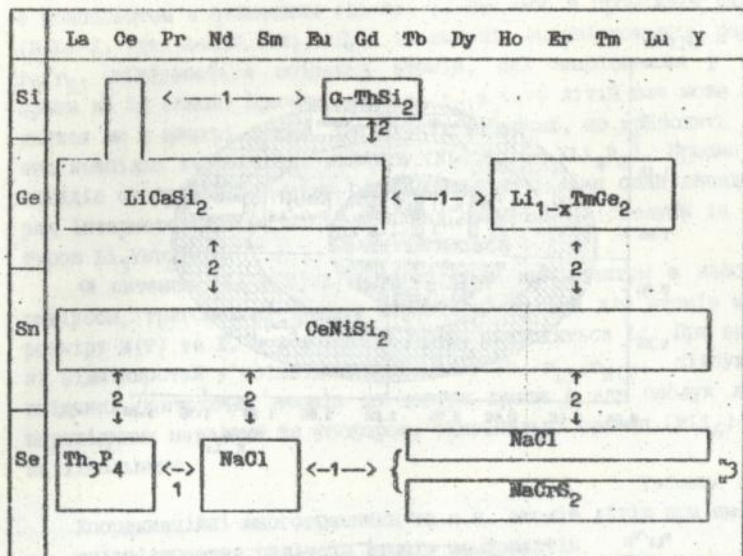


Рис. 6. Ізоморфізм, морфотропія та поліморфізм для сполук LiR_X
 (морфотропія: 1-при зміні РЗМ, 2- р-елемента; 3-поліморфізм).

В системах Li-T-X , де різниця у розмірах атомів взаємодіючих компонентів зростає, зокрема для $\text{Li}-(\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})\text{-P}$ та Li-Ni-As , характерно утворення сполук, в структурах яких Li чітко проявляє себе як R-компонент (елемент з найбільшим розміром атома). Так, наприклад, тернарні інтерметаліди $\text{Li}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, $\text{Li}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ та $\text{Li}_{3.2}\text{Ni}_{10.8}\text{As}_7$, які кристалізуються в структурному типі $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$, є ізоструктурні до сполук аналогічного складу систем РЗМ-перехідний метал-фосфор.

При аналізі структурних особливостей інтерметалідів літію встановлено, що співвідношення характеристик (розмір атомів, електронна будова, електронегативність та інші) структуроутворюючих елементів достатньо відчутно впливає на поведінку самого літію у структурах сполук. В результаті координація атомів літію може мінятися в дуже широких межах. В табл.4. приєдано зміну к.м. та к.ч. в залежності від співвідношення радіусів в різних типах систем.

При розгляді структур з тригонально-призматичною координацією

втомів встановлено, що літій може мати її в сполуках систем де він

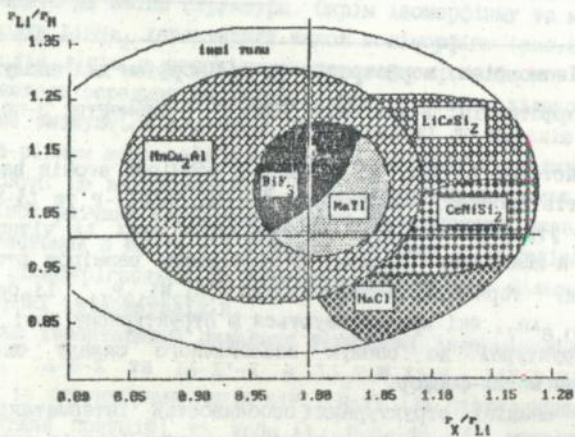
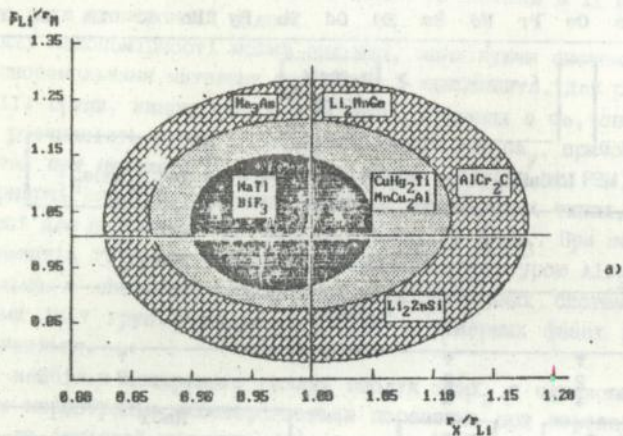


Рис. 7. Розподіл тернарних інтерметалідів $Li_2M(T,R)X$ (а) та $LiM(T,R)_2X$, $LiM(T,R)_2$ (б) по типах в залежності від співвідношення радіусів.

є компонентом з найменшим (Li-Ba, Li-Sr) або з проміжним радіусом (R-Li-X, де R-ЛЗМ,РЗМ). При зменшенні співвідношення радіусів r_R/r_{Li} відбувається зміщення атомів, які знаходяться у центрі призми до їх основ. Причому, при $r_R/r_{Li} \leq 1.16$ літій вже може знаходитися як в центрі призми, так і в їх вершинах, що приводить до появи найбільш характерних складів $[XLi_2R_4]$, $[XLi_4R_2]$. Призми інших складів зустрічаються дуже рідко і відомо тільки один випадок серед інтерметалідів літій, коли склад є $[XLi_3R_3]$ (сполуки із структурою Li_3YSb_2).

В системах (Li-M(T)-X), де літій є компонентом з найбільшим радіусом, тригональні призми характерні тільки для атомів меншого розміру M(T) та X, а у вершинах призми знаходиться Li. При зростанні відмінностей у співвідношенні радіусів $r_{Li}/r_{M(T)}$ відбувається зміщення центруючих атомів до центра призми і для сполук літій з перехідними металами та фосфором, тригональні призми $[PLi_6]$ є майже ідеальними.

Таблиця 4.

Координаційні многогранники та к.ч. атомів літій при зміні співвідношення радіусів атомів компонентів

Координаційний многогранник	к.ч.	r_R/r_{Li}	$r_{Li}/r_{M(T)}$	r_{Li}/r_X	Системи
Тригональна призма	(6+n)	1.43-1.16		1.12-0.88	R-Li R-Li-X
Октаедр	6	1.21		1.12	R-Li-X
Тетрагональна антипризма	(8+n)	1.41-1.21		1.12-1.10	R-Li-X
Куб	8	1.20-1.09		1.12-1.10	R-Li-X
Кубооктаедр	12		1.11-1.00	1.12-1.00	Li-M, T-X
Ікосаедр	12		1.21-1.10	1.11-0.97	Li-M, T-X
Ромбододекаедр	14		1.12-0.97	1.12-0.97	Li-M, T-X Li-X'-X
Координація типу R-компонента	15-21		1.25-1.22	1.90-1.70	Li-T-X (Li=R)

Координаційний многогранник літій у виді октаедра $[LiR_6]$ аус-

тричається лише в структурах $\text{Li}_5\text{Ge}_{26}\text{Ge}_{22+x}$, $\text{Li}_{13}\text{In}_3$ та LiO_6Ge . Більш характерним є утворення заповнених атомом найменшого розміру октаєдрів $[\text{XLi}_6]$ або наявність пустих - $[\text{PLi}_6]$.

Тетрагональна антипризма в структурах інтерметалідів літію зустрічається рідко. Вона є найбільш характерна для сполук із структурою $\text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$ в системах Li-R-X (R - рідкісноземельні метали іттрієвої підгрупи), TiNiSi (ЛМ, ЛЗМ-Li-X) та $\text{Li}_3\text{Ni}_{16}\text{B}_8$.

Координація літію в виді куба поширена для сполук в подвійних та в потрібних системах з рідкісноземельними елементами, зокрема, для типу LiPr_2Ge_6 характерно чергування пустих - $[\text{PGe}_3]$ та заповнених - $[\text{LiGe}_3]$. У більшості випадків в структурах інтерметалідів літію зустрічається з'єднання кубів із тригональними призмами, прикладами можуть бути структури Zr_3Al_2 , $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$, $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$.

При однакових значеннях ефективних радіусів атомів інтерметаліди літію мають структури з координаційним числом всіх атомів рівним 12 і координаційним многогранником кубооктаєдром або його гексагональним аналогом та є найщільнішими упаковками а мів. При зростанні відмінностей в ефективних радіусах реалізуються структури з переважно ромбододокедричною координацією, к.ч. атомів рівне 14. Кубооктаєдрична, ромбододокедрична та ікосаєдрична координація є найбільш поширена серед бінарних та тернарних сполук літію.

При достатньо значіть відмінностях у розмірах атомів взаємодіючих елементів, при умові, що Li є компонент з найбільшим радіусом (системи з бором, фосфором та ін.) утворюються сполуки, де координація атомів літію знаходиться в межах $15+2I$.

Всі відомі інтерметаліди літію кристалізуються в структурних типах, більшість яких зв'язані між собою різними видами спорідненості:

I. Впорядковане заміщення, утворення надструктур.

Утворення надструктур є поширене серед інтерметалідів літію (табл.5). Для сполук літію з рідкісноземельними елементами характерно утворення тільки надструктур I роду. Інтерметаліди інших потрібних систем можуть кристалізуватися в надструктурах як I, так і II роду. Приклади утворення надструктур I та II роду приведені в табл. 5.

Встановлено, що для утворення надструктур необхідними умовами є відмінність у електронній будові атомів, що впорядковано заміщуються, різниця їх атомних радіусів повинна знаходитися в межах

Таблиця 5.

Надструктури, їх склад та представники серед
інтерметалідів літію

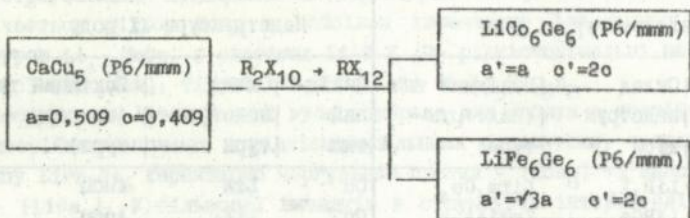
Надструктури I роду			Надструктури II роду		
Вихід- ний тип	Склад надструк- тури	Похідний тип (надструк- тура)	Вихід- ний тип	Склад надструк- тури	Похідний тип (надструк- тура)
Sm_5Ge_4	LiR_4X_4	$LiTm_4Ge_4$	Cu	LiX	AuCu
Fe_2P	LiRGe	ZrNiAl	Cu	LiX_3	AuCu ₃
$Cu_{15}Si_4$	$Li_{12}M_3X_4$	$Li_{12}Mg_3Si_4$	Od	LiM ₃	Ni ₃ Sn
BiF_3	Li_2MX, LiM_2X	$MnCu_2Al$	α -Fe	LiX	CvCl
Na_3As	Li_2RX	$AlCr_2O$	α -Fe	$Li_{22}X_5$	$Li_{22}Pb_5$
Cu_3P	Li_2MX, LiM_2X	Li_2OuP	α -Fe	Li_8X_3	Li_8Pb_3
Li_3YSb_2	$LiRM_2X_2$	$LiYCu_2P_2$	α -Fe	Li_7X_2	Li_7Pb_2, Li_7Si_2
Mn_2Au_5	$Li_2M_3X_2$	$Li_2Pd_{2.7}Ge_{2.3}$	CaF ₂	LiMX	MgAgAs
Sm_9Ga_4	$R_5M_4X_4$	$Nb_5Cu_4Si_4$	CaF ₂	LiMX	LiAlSi
$BaAl_4$	LiM_2X_2	$CeGa_2Al_2$	NaTl	Li_2MX	$CuHg_2Ti$
U_3Si_2	LiR_2X_2	Mo_2FeB_2	BiF_3	Li_2MX	Li_2MnGe
Cu_2Sb	LiMX	PbPcl	BiF_3	Li_5MX_2	Li_5AlSn_2
Co_2Si	LiMX	TiNiSi	AlB ₂	LiRX	LiBaSi
Ca_7Ge	LiR_6Ge	$LiCa_6Ge$			
Li_5Ga_4	$Li_5M_2X_2$	$Li_5Cu_2Ge_2$			

0.1+0.5 Å, в електронегативностях - 0.1+0.5. При спорідненості в електронній будові, менших значеннях різниць атомних радіусів та електронегативностей, ніж приведені вище, утворюються структури із статистичним заселенням правильних систем точок і тому не є надструктурами, а належать до вихідного типу. Різкі відмінності у цих характеристиках також не приводять до утворення надструктур. Літій може замінювати впорядковано тільки R або M(T)-компонент у вихідному типі. Утворення статистичних сумішей (Li+R) практично не зустрічається, натомість, в структурах з перехідними металом є більш характерною наявність статистичних сумішей (M+Li) в процесі заміщення.

2. Кратне заміщення.

Утворення нових структурних типів інтерметалідів літію таким влахом можна показати на прикладі ополук із структурами LiO_6Ge_6 .

та LiFe_6Ge_6 . Обі структури є споріднені і можуть бути виведені від CaCu_5 кратним заміщенням за схемою :



3. Зовнішня або внутрішня деформація.

Цей вид спорідненості структур є достатньо поширений серед інтерметалідів літію. Приклади структур та їх взаємозв'язок приведені в табл.6.

4. Включення-віднімання.

Серед інтерметалідів літію зустрічаються структури, які можуть виникати в результаті як повного, так і часткового включення атомів Li. Так, тип $\text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$ одержується в результаті часткового включення атомів літію у пусті тетрагональні антипризми, які характерні для типу CaSb_2 . По такому ж механізму, тільки з повним включенням, утворюються сполуки літію із структуров CeNiSi_2 від ZrSi_2 . Дані структури є зв'язані операціями включення-віднімання та деформації (рис.8). Для механізмів включення - віднімання та впорядкованого заміщення характерна для структур ряду $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2 + \text{Li}_3\text{YSb}_2 + \text{LiYCu}_2\text{P}_2$. Літій може включатися і в інші пустоти. Зокрема, структура $\text{Li}_5\text{Ce}_{26}\text{Ge}_{22+x}$ одержується від $\text{Er}_{26}\text{Ge}_{22+x}$ в результаті заповнення атомами Li октаєдрів із PЗМ.

В системі Li-Cu-Si знайдено сполуку складу LiCu_3Si_2 , яка може бути одержана від структури типу $\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$ шляхом включення атомів Li у колоди гексагональних призм, які лежать у початку координат. Центруючі атоми, які знаходились у них, зміщуються до основи призм. В свою чергу структура $\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$ є споріднена до типу $\text{Y}_{13}\text{Pd}_{40}\text{Sn}_{31}$ і відрізняється від останнього іншим набором правильних систем точок для деяких атомів (основні відмінності є на осях 3-го та 6-го порядків).

5. Гібридні структури.

Для деяких структурних типів інтерметалідів літію можна баг-ласти простір елементарної комірки фрагментами більш простих типів. Гомологічні серії інтерметалідів літію приведені в табл.7.

Таблиця 6.

Деформація в структурах сполук літію

Структурні типи	Сингонія та взаємозв'язок періодів решітки		
$\text{Li}_{1+x}\text{Pd}_{3-x} + \text{LiIr}_3 + \text{LiTe}_3$	МОНОКЛ. → ромб. → гекс.		
	$P2/m$	$Imm2$	$P\bar{3}o1$
	a, b, c	$a' = \sqrt{2}/2a$	$a' = (\sqrt{9a^2 + c^2})/2$
	$\beta = 90.0^\circ$	$b' = c$	$c' = b$
		$c' = a$	
$\text{NaTl} + \text{LiGa}$	куб. → тетра.		
	$Fd\bar{3}m$	$I4m2$	
	a	$a' = a/\sqrt{2}$	
		$c = a$	
$\text{LiBaSi}, \text{LiGaGe}, \text{LiCaSn}, \text{LiYSn}$	гекс. → гекс. → тригон. → тригон.		
	$P\bar{6}m2$	$P6_3/mo$	$P\bar{3}m1$ $P\bar{3}m1$
	a, c	$a' = a$	$a' = a$ $a' = 2a$
		$c' = 2c$	$c' = 3c$ $c' = 2c$
$\text{MnCu}_2\text{Al} + \text{Li}_2\text{MnGe}, \sim \text{Li}_2\text{MnAs}$	куб. → тетра. → ромб.		
	$Fm\bar{3}m$	$P4/mbm$	$P222$
	a	$a' = a$	$a' = a$
		$c' = a$	$b' = a$
			$c' = a$
$\text{CeNiSi}_2 + \text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$	ромб. → МОНОКЛ.		
	a, b, c	$a' = a$	
		$b' = b/2$	
		$c' = c$	
		$\gamma = 104.2^\circ$	

Однією із особливостей літію є утворення сполук з достатньо складними структурами, де кількість атомів в елементарній комірниці може сягати декількох сотень. Так, наприклад, в системі Li-Cu-Si сполука $\text{Li}_7\text{Cu}_3\text{Si}_2$ має 173 атома, $\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Si}_5$ - 171, $\text{Li}_{113}\text{Cu}_{54}\text{Si}_{57}$ - 224, $\text{Li}_{145}\text{Cu}_{119}\text{Si}_{177}$ - 441 (найбільша структура серед ромбоєдрич-

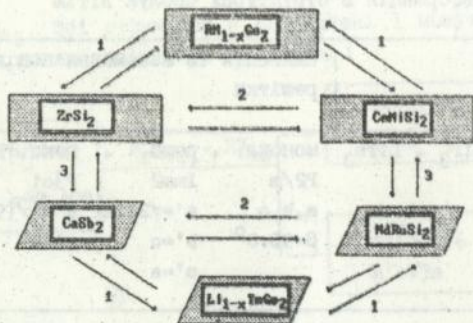


Рис. 8. Взаємозв'язок структур CaSb_2 , ZrSi_2 , $\text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$, $\text{RM}_{1-x}\text{Ge}_2$, CeNiSi_2 та NdRuSi_2 (1-часткове включення-віднімання, 2- повне, 3-деформація).

них відомих на даний час). Те саме спостерігається в системах із іншими перехідними металами. Тому виявлення описаних вище спорідненостей є часто затрудненим, а в деяких випадках і неможливим. Для кристалохімічного аналізу складних структур ми використовуємо підхід, який базується на двох етапах: 1- виділення сіток і способу їх укладок' вдовж найбільших періодів; 2- вибір за основну складову одиницю комірки багатомірної групи (комплексу) навколо атому, декількох атомів або порожнеч. На основі такого підходу встановлено спорідненість між складними структурами LiCu_3Si_2 та $\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$, $\text{Li}_{77-x}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{135-y}$ та $\text{Li}_{145}\text{Cu}_{119}\text{Si}_{177}$. На рис. 9. показано спосіб з'єднання 54-вершинного комплексу із атомів Cu та Si з гексагональними призмами в структурі $\text{Li}_{145}\text{Cu}_{119}\text{Si}_{177}$. Такий же комплекс знайдено при аналізі структури $\text{Li}_{77-x}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{135-y}$.

На основі аналізу міжатомних віддалей визначено ефективний радіус літію в інтерметалічних сполуках. В залежності від типу систем він міняється в межах $1.30 \pm 1.42 \text{ \AA}$. Скорочення міжатомних відстаней та дані по дослідженню фізичних властивостей вказують на зростання долі іншого типу зв'язку (ковалентного, іонного) та зменшення металічного для деяких інтерметалідів. В структурах з кремнієм та германієм зменшення відстаней Si-Si, Ge-Ge зумовлено на-

Таблиця 7.

Гомологічні серії інтерметалідів літію

Представники нових гомологічних серій	Загальна формула	Базові фрагменти	Кількість фрагментів
$\text{Li}_2\text{Ce}_2\text{Ge}_3$, $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$	$R_{2m+n}R'_4mX_2(m+n)$	m-MgCuAl ₂ n-AlB ₂	m=2, n=4 m=n=2
$\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3(\text{Li}_2\text{R}_3\text{Ge}_3)$	$R_{n+m}M_mX_{m+n}$	n-LiRh m-TiNiSi	m=n=4
$\text{Li}_{1.75}\text{Cu}_{1.25}\text{P}_2$	$R_{2n+m}M_{2n}X_2(m+n)$	n-TiNiSi m-AlB ₂	n=4, m=2
LiPr_2Ge_6 , Lu_2NiSn_6	$R_{0.5m+n}R'_10.51X_{1+m+2n}$	1-CaF ₂ m-ZrSi ₂ n-AlB ₂	1=m=4, n=2
$\text{Ce}_2\text{MnGe}_5(\text{LiR}_2\text{Ge}_5)$	$R_{m+0.5n}R'_10.51+0.25nX$ $\times X_{2m+0.75n+0.51}$	1- α -Po m-AlB ₂ n-ZrSi ₂	m=1=2, n=4
$\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4(\text{Li}_4\text{Yb}_5\text{Ge}_4)$	$R_{3n+m}R'_121+mX_{2n+m}$	1- α -Fe m-FeB n-U ₃ Si ₂	1=n=2, m=4
$\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$	$R_{4n+m}(M,X)_{3n+2m}$	n-Zr ₄ Al ₃ m-MgZn ₂	n=3, m=20

явність ковалентного зв'язку між цими атомами. Скорочення міжатомних відстаней з атомами літію, очевидно зумовлено його частковою іонізацією. Для більшості сполук характерний металічний зв'язок.

У шостому розділі представлені результати дослідження фізичних та електрохімічних властивостей сплавів.

Для ряду синтезованих нами сполук в усіх групах систем ми провели дослідження у таких напрямках:

I. Магнітні властивості тернарних інтерметалідів літію.

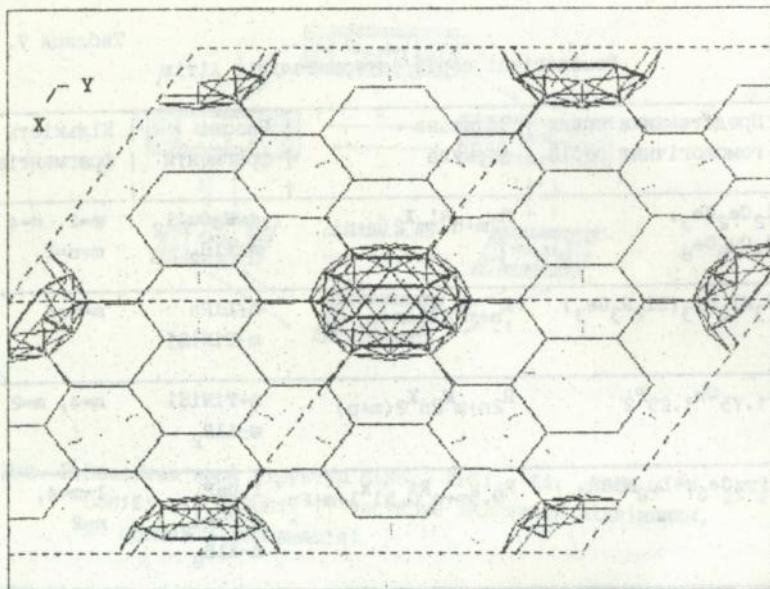


Рис. 9. Укладка 54-вершинного комплексу та гексагональних призм в структурі $\text{Li}_{145}\text{Cu}_{119}\text{Si}_{177}$.

Залежність $\chi(T)$ та намагніченість вивчалися за допомогою SQUID-магнетометра в області температур 1.5 K + 300 K. Аналізуючи одержані нами результати, встановлено, що температурна залежність сполук з магнітними РСМ (незаповнені 4f-рівні) підлягає закону Кюрі-Вейса. Тернарні сполуки літію з лантаном та лютецієм - парамагнетики Паулі. Для сполук LiCe_2Ge_6 , LiCe_2Ge_5 та LiCeCe_2 до температури ~250 K спостерігається слабкий парамагнетизм і при >250 K - різке збільшення магнітної сприйнятливості. Аномалії при цих температурах спостерігаються також на залежностях $\rho(T)$. При цій же температурі спостерігається незначне збільшення намагніченості та нелінійна зміна періодів решітки (для LiCe_2Ge_6), що можливо зв'язано із змінами в магнітній підрешітці. Сполуки системи Li-Ni-Si парамагнетики, а при великому вмісті Si - діамагнетики.

2. Електричні властивості сполук.

Дослідження залежностей $\rho(T)$ проводилось як для тернарних сполук з рідкісноземельними та перехідними металами, так і для чо-

тирьорхкомпонентних сплавів $Li_xCeM_{2-x}X_2$ ($M=Cu, Fe; X=Si, Ge$) в області температур 4.2 К + 300 К. Електропровідність сполук систем з перехідними металами характеризується металічним типом, величини питомого електроопору співвимірні з опором чистих металів. Для тернарних сполук системи Li-Ce-Ge на залежностях $\rho(T)$, як і при вивченні магнітних властивостей при температурах 50 К та ~250К, спостерігаються нелінійні зміни. Причому, питомий опір цих сполук є на порядок вищий, ніж інтерметалідів літію з перехідними металами, що свідчить про незначне послаблення металічного зв'язку. Для $LiCe_2Ge_6$ в цій же області температури (~230 К) спостерігається зміна знаку термо-е.р.с. Для твердого розчину $Li_xCeCu_{2-x}Ge_2$ спостерігається Кондо-ефект.

3. Дослідження теплового розширення сплавів та теплоємності.

Теплове розширення досліджено для сполук системи Li-Ce-Ge, інтерметалідів складу LiM_6X_6 ($Fe, Co, Ni; X=Si, Ge$) та чотирьохкомпонентних сплавів $Li_{0.1}CeCu_{1.9}Ge_2$ і $Li_{0.5}CeCu_{1.5}Ge_2$. Для $LiCe_2Ge_6$ та $LiCe_2Ge_5$ при 50 К спостерігається стрибкоподібна зміна на залежності $\Delta l(T)$. Теплоємність тернарних сполук $Li_2Ce_2Ge_3$ та $LiCeGe_2$ досліджена в області температур 79 + 300 К.

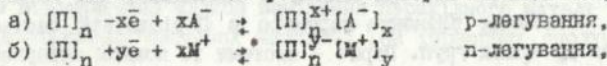
4. Електрохімічні властивості сплавів на основі літію.

На основі дослідження електрохімічних властивостей встановлено, що сплави літію є перспективними матеріалами для створення високо енергоємних первинних і вторинних хімічних джерел струму (ХДС), які можуть мати широке використання і значно потіснити існуючі кислотні, лужні акумулятори та гальванічні елементи. Перспективність використання літієвих ХДС підтверджується при порівнянні їх питомих характеристик з рівними існуючими джерелами струму.

Перспективним напрямком у розвитку літієвих ХДС є використання у якості катодного матеріалу високопровідних полімерів (олацетилен, поліанілін, поліпірол, поліфенілін, політіофен).

Процеси розряду та заряду ХДС в анодом із літієвого сплаву (для прикладу із катодом TiS_2) можна виразити наступними реакціями а) на аноді (анодне розчинення): $LiM_x \rightarrow Li_{1-x}Mx + xLi^+ + xe^-$, б) на катоді (включення катіонів літію): $TiS_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xTiS_2$ (де + - процес розряду. - - процес заряду).

Можливість використання полімерних матеріалів, які мають в молекулі ланцюги спряжених подвійних зв'язків, для електродів ХДС базується на здатності їх до реакцій електрохімічного легування:



де $[П]_n$ по імер; n - ступінь полімеризації; x, y - ступінь легування, $[M^+]$ - катіони Li^+ , Na^+ , $[A^-]$ - аніони ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- та інші в органічних апротонних електролітах.

Характеристики розроблених нами хімічних джерел струму з анодом із літєвих сплавів з органічним і водним електролітом приведені в табл. 8.

Таблиця 8.

Характеристики, розроблених нами ХДС з анодом із сплавів літєв

З органічним електролітом			З водним електролітом		
Катод	Е,В	Вт·г/кг	Катод	Е,В	Вт·г/кг
M_xO_y (M=Mn, V, (Cu, Ag, Mo, Pb))	1.8+3.0	90+190	Ni_2O_3	1.88	33
MS_x (M=Fe, Ti)	1.5+2.5	60+150	HgO	1.34	54
Полімерний	2.4+3.1	180+240	Ag_2O	1.53	85

Завдяки своїм перевагам, літєві ХДС знаходять все ширше практичне використання - джерела живлення для побутової техніки, автономне живлення бортових систем у авіаційній та космічній техніці. Одним із найбільш перспективних галузей використання ХДС з анодами із лужних металів та сплавами на їх основі є різні транспортні засоби, а особливо електромобілі, для яких потрібні акумулятори з питомою енергією більше 80 Вт·г/кг.

В И С Н О В К И

В роботі вперше:

- узагальнено всі наявні на цей час дані про взаємодію літєв з металічними та напівметалічними елементами у подвійних, трійних та чотирьохкомпонентних системах;
 - встановлено закономірності у будові діаграм в залежності від характеристик взаємодіючих елементів (атомний радіус, електронна будова, електронегативність та термодинамічні параметри);
 - систематизовано структурні типи інтерметалідів літєв та виявлено види спорідненості між ними та раніше відомими;
 - проведено вивчення фізичних та електрохімічних властивостей інтерметалідів літєв та запропоновані галузі їх використання.
- I. На основі узагальнення експериментальних результатів встановлено, що подвійні системи літєв, в залежності від характеристик та положення елемента-партнера в Періодичній системі, відносяться до трьох груп. Перша - системи із повною змішуван-

ністю компонентів в рідкому та твердому станах і з утворенням бінарних сполук. До цієї групи відносяться системи літію з лужноземельними металами, з усіма р-елементами, з Zn, Cd, Hg та благородними металами. В подвійних системах цієї групи знайдено 130 бінарних сполук, які кристалізуються в 56 структурних типах. Більше 50 % із них є представниками нових структурних типів. До другої групи відносяться системи з повною або частковою змішуваністю компонентів в рідкому та твердому станах без утворення сполук (системи з Be, Mg, Cu). Третю групу складають системи літію з лужними, рідкісноземельними та перехідними (окрім благородних) металами, для яких характерне незмішування компонентів. Встановлено кореляцію між складом бінарних сполук, їх структурою на основі співвідношення характеристик елементів.

2. Аналіз результатів повного (вивчено 60 систем, із них 30 з участю автора) або часткового (213, в т.ч. 32 - автором) дослідження потрійних систем, виходячи із характеристик взаємодіючих елементів, спорідненості систем, структур тернарних сполук, дозволив поділити їх на 5 груп:

- системи літію з лужними та лужноземельними металами. З участю автора повністю досліджено систему Li-Ca-Ge, частково - Li-Ca-(Al, Si);
- системи Li-M-X (M=Mg, Zn, Cd, Hg; X=p-елементи II-VI груп). Li-Mg-Si та Li-Zn-Al - в повному концентраційному інтервалі, Li-Mg-Al та Li-Zn-Sn - окремі склади;
- системи Li-T-X (T=d-елементи; X=p-елементи II-VI груп). Побудовано ізотермічні перерізи для Li-(Cu, Ag, Ni, Pd)-(Si, Ge) та Li-Ni-Sn, окремі склади вивчалися для Li-Mn-(Al, Ge, Sn, Sb, Bi), Li-Co-(Ge, Si, P), Li-Ni-P, Li-(Pt, Ir)-Ge;
- системи Li-R-X (R=рідкісноземельні метали, X=p-елементи II-VI груп). Побудовано ізотермічні перерізи для систем Li-(Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)-Ge, Li-(Ce, Gd, Ho)-Si, Li-Gd-(Sb, Bi). Для систем Li-Yb-Si, Li-(Sc, Y, La, Eu)-Ge та Li-(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)-Sn вивчалися окремі склади;
- системи Li-X-X' (X та X' - p-елементи). Для систем Li-Al-(Si, Ge, Sn) побудовано ізотермічні перерізи.

3. Частково досліджено взаємодію у чотирьохкомпонентних системах Li-(La, Ce)-Cu-(Si, Ge). Встановлено, що утворення твердих розчинів відбувається шляхом заміщення перехідного металу літієм.

4. В досліджених системах знайдено 162 тернарних сполук та одну

чотирьох компоненту. Для 119 тернарних інтерметалідів літію повністю визначено кристалічну структуру. Вони кристалізуються у 41 структурному типі, 20 серед яких є новими:

LiCu_3Si_2 , $\text{Li}_{145}\text{Cu}_{199}\text{Si}_{177}$, $\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Si}_5$, $\text{Li}_{113}\text{Cu}_{54}\text{Si}_{57}$, Li_2MnGe , $\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$, $\text{Li}_{77-x}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{135-y}$, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{7-y}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{13}\text{Pd}_{12}\text{Si}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ge}_{2.3}$, $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{Ge}_3$, $\text{Li}_5\text{Ce}_{26}\text{Ge}_{22+x}$, LiPr_2Ge_6 , $\text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$, $\text{LiYb}_8\text{Ge}_{13}$, Li_5AlSn_2 , LiTm_4Ge_4 , LiCa_6Ge , $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Ge}_2$, $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$. Чотири останні є надструктурами до типів Sm_5Ge_4 , Ca_7Ge , Li_5Ga_4 та $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$.

5. На основі кристалохімічного аналізу виявлені види спорідненості між структурними типами більшості інтерметалідів літію. Нові структурні типи можуть бути одержані із вихідних шляхом впорядкованого заміщення (Sm_5Ge_4 - LiTm_4Ge_4 , Li_5Ga_4 - $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Ge}_2$ та ін.), кратного заміщення (CaCu_5 - LiFe_6Ge_6 та ін.), зовнішньої або внутрішньої деформації (CeNiSi_2 - $\text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$, MnCu_2Al - Li_2MnGe - Li_2MnAl та ін.), включення-віднімання (CaSb_2 - $\text{Li}_{1-x}\text{TmGe}_2$, CaAl_2Si_2 - Li_3YSb_2 та ін.), різними способами укладки фрагментів більш простих типів (гомологічні серії- $\text{Li}_2\text{Ce}_2\text{Ge}_3$ + MgCuAl_2 , AlB_2 ; LiPr_2Ge_6 + CaF_2 , ZrSi_2 , AlB_2 ; та ін.)

Для кристалохімічного аналізу складних структур запропоновано підхід, який базується на двох етапах: 1- виділення сіток та виявлення способу їх укладок вздовж найбільших періодів; 2- вибір за основну складову одиницю комірки багаточислої групи (комплексу) навколо атому, декількох атомів або пустоти.

6. На основі аналізу структурних типів та координаційних характеристик літіїв встановлено, що його координація може змінюватися в дуже широких межах (к.ч. = $6+2I$) в залежності від характеристик (розмір атома, електронна будова) структуроутворюючих партнерів. У випадку, коли Li в структурі є елементом з найменшим розміром його координація подібна до координації X-компонента (тригонально-призматична або тетрагонально-антипризматична). Коли Li є компонентом з проміжним розміром та є рідка вічність в електронній будові атомів у сполучі (наприклад, партнери є -f-, p- елементи) він проявляє себе як M(T)-компонент, к.ч. = $8-14$. В сполуках, де атом Li має найбільший розмір, його координація відповідає R- компоненту (к.ч. = $I+2I$). Близькість атомних розмірів та електронної будови приводить до утворення щільноупакованих структур або їх похідних. На основі цього систематизовано всі відомі структурні типи інтерметалідів літію.
7. Встановлено, що при зростанні відмінностей у розмірах атомів,

електронегативностях, електронній будові (s, p, d, f-елементи), концентрації валентних електронів та термодинамічних характеристиках кількості сполук, що утворюються в різних системах, збільшується. Для найбільш повно дослідженого ряду систем Li-R-Ge (R-компонент найбільшого розміру) при зменшенні різниці між радіусами Li та R-компонента (Δr_{R-Li}) та збільшенні різниці в температурах плавлення ($\Delta T_{пл.}$) кількість сполук зменшується.

Встановлено також, що при зростанні металічності X-компонента (Si+Ge+Sn) кількість сполук у системах з перехідними металами також зменшується.

Спорідненість подвійних систем, обмежуючих потрійну, а також наявність ізоструктурних бінарних сполук приводить до зменшення кількості тернарних сполук та утворення протяжних твердих розчинів, НРТР або тернарних інтерметалідів з протяжними областями гомогенності. Ця закономірність виявлена у потрійних системах літію, де взаємодіючі компоненти не значно відрізняються за характеристиками (Li-M-X, де M-Mg, Zn, Cd, Hg, Ag, Au; X-Al, Ga, In, Tl, Sb).

8. Виявлено, що наявність невмішування компонентів у подвійній системі завжди приводить до існування області розшарування у потрійній. Встановлено вплив p-елемента на протяжність області невмішування, для ряду Al, Ga, Si, Ge при переході від алюмінію до германію спостерігається її зменшення.

9. Проведено аналіз міжатомних віддалей та визначено ефективний радіус літію в інтерметалічних сполуках. В залежності від типу систем він міняється в межах 1.30-1.42 Å.

Із аналізу міжатомних відстаней та даних по дослідженню фізичних властивостей для деяких сполук зроблено висновок про наявність доли іонного та ковалентного зв'язку (силіциди, германіди). Для більшості сполук характерний металічний зв'язок.

10. На основі вивчення фізичних та електрохімічних властивостей показано перспективність використання сплавів літію в промисловості. На їх основі можуть бути створені високоенергоємні первинні та вторинні хімічні джерела струму (з питомою енергією ~100-250 Вт.г/кг), які можуть значно потіснити існуючі ХДС.

У додатках дисертаційної роботи приведено графіки зміни періодів комірки в областях твердих розчинів та методіку експерименту. Виготовлення сплавів проводилось в електродуговій печі. Контроль складу сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти та сплаву. В деяких випадках склад сплавів контролювали локальним рентгеноспек-

тральним та хімічним аналізом (полуменево-фотометричне визначення вмісту Li у сплавах, які піддавались електрохімічному дослідженню). Для побудови ізотермічних перерізів та дослідження структури сполук використовувались методи рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНИЙ У НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. В.В.Павлик, В.К.Печарський, О.І.Бодак. Кристалічна структура сполук $R\text{LiGe}_2$ ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$). // ДАН УССР. 1986. Сер.А. №7. С. 76-78.
2. В.В.Павлик, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединений $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ и CeAl_2Ge_2 . // XI Укр. респ. конф. по неорган. химии. Ужгород. 22-28 мая 1986. Киев. 1986. С.164.
3. В.В.Павлик, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединений $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$, $\text{Ce}_{26}\text{Li}_5\text{Ge}_{22+x}$, Pr_2LiGe_6 , $\text{Yb}_8\text{LiGe}_{13}$, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_3$, $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ce}_{2.3}$. // IV Всесоюз. конф. по кристаллохим. неорган. и коорд. сред. Бухара. декабрь 1986. Москва. Наука. 1986. С.193.
4. В.В.Павлик, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединения $\text{Ce}_{26}\text{Li}_5\text{Ge}_{22+x}$. // Кристаллография. 1987. Т.32. №1. С.70-73.
5. В.В.Павлик, В.К.Бельский, О.И.Бодак, та ін. Кристалічна структура сполуки $\text{Yb}_8\text{LiGe}_{13}$. // ДАН УРСР. Сер. В. 1987. №10. С. 44-47.
6. В.В.Павлик, В.К.Печарский, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединений Ce_2LiGe_6 и Pr_2LiGe_6 . // Кристаллография. 1988. Т.33. №1. С.43-45.
7. В.В.Павлик, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединения $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$. // Кристаллография. 1988. Т.33. №1. С.46-50.
8. В.В.Павлик. Кристаллическая структура соединения $\text{GdLi}_{10.3}\text{Si}_{1.7}$. // Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим. 1988. Т.29. С. 18-20.
9. В.В.Павлик, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединения $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_6$. // ДАН УССР. Сер.В. 1988. №1. С. 46-49.
10. О.И.Бодак, В.В.Павлик, В.К.Печарский. Особенности структурных типов соединений лития с редкоземельными (или переходными) металлами. // V Всесоюз. Совещ. по кристаллохим. неорган. и

- коорд. соед. Владивосток. 23-27 сентября 1989. С. 107.
11. В.В.Павлюк, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединения $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ge}_{2.3}$. // Кристаллография. 1989. Т.34. Вып. 2. С. 306-309.
 12. V.V.Pavlyuk, O.I.Bodak, V.K.Pecharsky, E.I.Gladyshevsky. Crystal structure of compound $\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$ and $\text{TmLi}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($x=0,5$). // Twelfth European Crystallogr. Meet., Moscow, USSR, 20-29 august 1989. V. 2. P. 126.
 13. В.В.Павлюк, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединения $\text{Yb}_5\text{Li}_4\text{Ge}_4$. // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. №5. С. 221-222.
 14. В.В.Павлюк, В.К.Печарский, О.И.Бодак. Изотермическое сечение диаграмм состояния систем Ce-Li-(Si,Ge) при 470 К. // ДАН УССР. 1989. Сер.Б. №2. С. 51-54.
 15. В.В.Павлюк, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Новые тернарные станиды редкоземельных металлов и лития. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т.25. №7. с. 1145-1148.
 16. М.Б.Коник, В.В.Павлюк. Кристаллические структуры новых тернарных германидов редкоземельных металлов с литием и марганцем. // XII Укр. респ. конф. по неорганической химии. Симферополь. 2-5 октября 1989. Т.2. С.356.
 17. О.И.Бодак, В.В.Павлюк, Р.И.Андрусак, Б.Я.Котур, и др. Кристаллическая структура соединений $\text{Li}_{13}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{31}$ и $\text{Sc}_{12.3}\text{Ni}_{40.7}\text{Ge}_{31}$. // Кристаллография. 1990. Т.35. Вып. 2. С. 312-315.
 18. В.В.Павлюк, В.К.Печарский, О.И.Бодак, и др. Кристаллическая структура соединения $\text{Li}_{77-x}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{135-y}$. // Кристаллография. 1990. Т.36. Вып. 4. С. 883-886.
 19. В.В.Павлюк, О.И.Бодак, В.Е.Заводник. Кристаллическая структура сполук R_4LiGe_4 ($\text{R}=\text{Y, Gd, Er, Tm, Lu}$). // ДАН УССР. 1990. Сер.Б. №12. С. 29-31.
 20. О.И.Бодак, В.В.Павлюк. Сплавы лития для анодов химических источников тока // Тез. докл. I Всесоюз. Совещ. "Литиевые источники тока" 11-14 сентября 1990 г. Новочеркасск. 1990. С.25-26.
 21. В.В.Павлюк, О.И.Бодак, В.А.Брусков. Кристаллическая структура соединений RLiGe ($\text{R}=\text{Sm, Er, Tm, Lu}$). // ДАН УССР. Сер. Б. 1991. №1. С. 112-114.
 22. В.В.Павлюк, Г.С.Дмитрив. Кристаллическая структура сполуки $\text{Li}_{13}\text{Pd}_{15}\text{Si}_{12}$. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1991. Т.31. С. 3-4.

23. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Исследование систем Li-(Mg, Al)-Si. // Тез. докл. VIII Всесоюзн. Совец. по физ.-хим. анализу. Саратов, 17-19 сентября 1991. Т. I. С. 81.
24. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Кристаллическая структура сполуки Li_2MnGe // ДАН України. 1991. №12. С. 61-64.
25. В.В.Павлюк, О.И.Бодак, А.Н.Соболев. Кристаллическая структура соединения $TmLi_{1-x}Ge_2$ ($x=0,5$). // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 4. С. 890-882.
26. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Взаимодействие компонентов в системах Li-(Mg,Al)-Si. // Укр.химический журнал. 1992. Т. 68. №9. С. 735-737.
27. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединений $Li_{12}Mg_3Si_4$ и $Li_{12}Al_3Si_4$. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. №5. С. 989-990.
28. В.В.Павлюк, О.И.Бодак, В.К.Печарский. Новые структурные типы в системе Li-Cu-Si. // Тез. докл. VI Совец. по кристаллохим. неорганич. и коорд. соединений. Львов. 21-25 сентября 1992. С. 208.
29. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединения $Li_5Cu_2Ge_2$ // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып.4. С. 1027-1030.
30. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединений $Li_2Ni_{12}P_7$ и $Li_2Co_{12}P_7$. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. №5. С. 991-994.
31. В.В.Павлюк, О.И.Бодак, В.К.Печарский и др. Кристаллическая структура соединения $Li_{13}Pd_{12}Si_{12}$. // Тез. докл. VI Совец. по кристаллохим. неорганич. и коорд. соединений. Львов. 21-25 сентября 1992. С. 209.
32. В.В.Павлюк. Кристаллохимия интерметаллидов лития. // Тез. докл. VI Совец. по кристаллохим. неорганич. коорд. соед. Львов. 21-25 сентября 1992. С. 207.
33. В.В.Павлюк, Г.С.Дмитрик, П.К.Стародуб. Кристаллические структуры соединений систем Li-M-X (M-Mg,Al; X-Si,Ge,Sn). // Тез. докл. VI Совец. по кристаллохим. неорганич. коорд. соед. Львов. 21-25 сентября 1992. С. 210.
34. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Фазовые равновесия в системе Pr-Li-Ge. // ДАН УССР. 1992. №3. С. 78-80.
35. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Исследование систем (Nd,Sm)-Li-Ge. // ДАН УССР. 1992. №3. С. 106-108.
36. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Фазовые равновесия в системах

- (Tm, Lu)-Li-Ge. // Изв. АН СССР. Металлы. 1992. №6. С. 207-210.
37. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединений $Tm_3Li_2Ge_3$ и $Lu_3Li_2Ge_3$. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1992. Т.28. №5. С. III9-III21.
38. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Исследование и получение сплавов для анодов химических источников тока с органическим электролитом // Тез. докл. II Всесоюз. Совещ. по литиевым источникам тока. Саратов. 1992. С.78.
39. В.В.Павлюк, Д.Г.Кеворков, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединения $LiAg_2Ge$. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. №5. С. 723-724.
40. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Исследование систем Li-Ni-Si(Ge). // Металлы. 1993. №1. С. 206-209.
41. В.В.Павлюк, Г.С.Дмитрив, О.И.Бодак. Дослідження системи Li-Al-Ge при 470 К. // Доп. АН України. 1993.
42. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Фазовые равновесия в системах Gd-Li-Si(Ge). // Металлы. 1993. №2. С. 211-214.
43. В.В.Павлюк, Г.С.Дмитрив, О.И.Бодак. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-Al-Sn при 470 К. // Доп. АН України. 1993.
44. В.В.Павлюк, О.И.Бодак, Д.Г.Кеворков, та ін. Дослідження твердих розчинів $P3MLi_xCu_{2-x}Si_2$ та $P3MLi_xCu_{2-x}Ge_2$ в системах {La, Ce}-Li-Cu-(Si, Ge) при 470 К. // Доп. АН України. 1993.
45. В.В.Павлюк, Г.С.Дмитрив, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединений Li_2CaGe и $LiCa_2Ge$. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. №5. С. 725-726.
46. В.В.Павлюк, Г.С.Дмитрив, О.И.Бодак. Кристаллическая структура соединения $LiCa_6Ge$. // Неорганические материалы. 1993. Т.29. №5. С. 727-728.
47. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Сплав на основі літію для анодів хімічних джерел струму з неводним електролітом // Заявка на патент України. 1992. №93010072.
48. В.В.Павлюк, О.И.Бодак. Сплав для анодів хімічних джерел струму з водним електролітом // Заявка на патент України. 1992. №93010073.
49. V.V.Pavlyuk, O.I.Bodak, E.I.Gladyshevsky. Binary, ternary and other alloys with lithium. -Stuttgart: Materials Science International Services GMBH. 1993.

Abel 180

AB 27.883

AB 27.883