

ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ ЛИТИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА (C, Si, Ge, Sn, Pb)

А. Г. Морачевский, А. И. Демидов



**А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ,
А. И. ДЕМИДОВ**

ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ ЛИТИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА (C, Si, Ge, Sn, Pb)

Под редакцией доктора технических наук,
профессора А. А. Поповича

Монография

Издание второе,
исправленное и дополненное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА · КРАСНОДАР
2019

УДК 544.3
ББК 24.53я73

М 79 Морачевский А. Г. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) : монография / А. Г. Морачевский, А. И. Демидов ; под редакцией А. А. Поповича. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 136 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-3725-2

Начиная с конца XX века опубликовано большое число работ, направленных на повышение энергетических характеристик литий-ионных аккумуляторов. В качестве материала отрицательного электрода предлагается использовать элементы подгруппы углерода — кремний, германий, олово, соединения и сплавы на их основе, композиты этих элементов с углеродом. Одновременно возник интерес к другому классу источников тока — жидкометаллическим аккумуляторам с участием лития, расплавленного электролита, сплавов тяжелых металлов — свинца, сурьмы и других. В связи с этим в предлагаемой монографии суммированы и анализируются фазовые диаграммы и термодинамические свойства сплавов лития с элементами подгруппы углерода.

Книга адресована студентам, обучающимся по направлениям подготовки, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии», «Физико-технические науки и технологии», «Технологии материалов». Монография содержит обширный материал справочного характера и может быть полезна инженерам, аспирантам, научным работникам, занимающимся изучением и оптимизацией источников тока различных классов.

УДК 544.3
ББК 24.53я73

Рецензенты:

М. Д. МИХАЙЛОВ — доктор химических наук, профессор, зам. генерального директора по научной работе и развитию Государственного оптического института имени С. И. Вавилова;

И. А. СОКОЛОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой прикладной химии Института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2019
© А. Г. Морачевский, А. И. Демидов, 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия широкое распространение получило материаловедение — область знания, изучающая физико-химические свойства материалов. В Большой Российской энциклопедии дается следующее определение этой науке: «Комплекс фундаментальных научных знаний и технологических приемов, направленных на создание материалов, удовлетворяющих потребности человека» (Большая Российская энциклопедия. М.: Научное изд-во «Большая Рос. энц.», 2012. Т. 19. С. 360–362). О большом интересе к материаловедению свидетельствуют рост числа периодических изданий в этой области, их большой объем, огромное число публикуемых статей. Материаловедение имеет первостепенное прикладное значение, оно в значительной степени определяет прогресс в развитии большого числа областей техники, но нельзя сказать, что оно целиком относится к технике. Как отмечает академик РАН А. И. Русанов: «Предмет техники — изделие или продукт, предмет науки — это явление» (А. И. Русанов. Термодинамические основы материаловедения. Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 1–13). Материаловедение в своем развитии тесно связано и опирается на целый ряд научных дисциплин. Эта связь научных и технологических проблем находит отражение в названии и содержании крупнейшего журнала материаловедческой направленности «Material Science and Engineering», издаваемого начиная с 1967 г.

Одной из основных научных дисциплин, с которыми связано современное материаловедение, является химическая термодинамика. Ее создатель Д. У. Гиббс (1839–1903) ввел понятие химического потенциала, который является главной характеристикой каждого вещества, а, следовательно, и каждого материала. Химический потенциал лежит в основе такого понятия, как сродство, определяющего не только направление, но и скорость физико-химических процессов, без оценки которых нельзя синтезировать новые материалы. Термодинамика связывает с помощью простых соотношений химический потенциал со всеми свойствами вещества, что ведет к появлению термохимии, механохимии, электрохимии, коллоидной химии.

Одним из важнейших направлений современного материаловедения является создание новых материалов для систем преобразования энергии. Это анодные и катодные материалы, позволяющие повысить разрядные характеристики появившихся более 25 лет назад литий-ионных аккумуляторов, электроды для новых поколений резервных тепловых источников тока для ракет любого класса, материалы для

химических источников тока высокой мощности на основе жидкометаллических систем. Во всех этих системах центральная роль отводится литию как элементу, обладающему уникальными электрохимическими свойствами. В этой же совокупности систем находят широкое применение элементы IV А группы периодической системы Д. И. Менделеева в короткопериодном ее варианте (элементы 14-й группы в длиннопериодном варианте): углерод, кремний, германий, олово и свинец.

Предлагаемая вниманию читателей небольшая монография суммирует сведения о термодинамических свойствах сплавов и соединений, образуемых литием с указанными выше элементами. Мы посчитали целесообразным также включить сведения о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в широком интервале температур, некоторые сведения о производстве этих элементов, достигнутой степени чистоты их.

Книга состоит из четырех глав, снабжена общим для всех глав библиографическим списком. В первой из глав рассмотрены термодинамические и некоторые другие свойства лития, очень кратко описаны области его применения и основные методы получения. Во второй главе последовательно для каждого из элементов IV А группы (14-й группы) периодической системы в табличной форме приведены сведения о термодинамических свойствах элемента в широком интервале температур на основании современных данных. В очень краткой форме приводятся также сведения об основных способах получения и возможной степени чистоты для рассматриваемых элементов. Центральное место в монографии отводится третьей главе, в которой обсуждаются сведения о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах двойных систем, образованных литием с каждым из элементов рассматриваемой группы. С возможно большей полнотой приведены сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов и твердых фаз. Авторы в значительной мере опирались на экспериментальные исследования и расчеты, выполненные на кафедре физической химии Санкт-Петербургского политехнического университета. В четвертой главе кратко рассмотрено применение обсуждаемой группы элементов, их сплавов и соединений в системах преобразования энергии различного назначения.

ВВЕДЕНИЕ

К числу элементов IV A группы короткопериодного варианта периодической системы Д. И. Менделеева или 14 группы длиннопериодного варианта ее относятся: углерод, кремний, германий, олово и свинец¹. Все они имеют одинаковые валентные оболочки: $2s^22p^2$ (C), $3s^23p^2$ (Si), $4s^24p^2$ (Ge), $5s^25p^2$ (Sn), $6s^26p^2$ (Pb). Тем не менее одинаковые по электронной конфигурации валентные оболочки элементов-аналогов существенно различаются энергией валентных электронов и размерами электронных облаков, зависящих от эффективного заряда, действующего на каждый валентный электрон. Примером характерных свойств элементов, изменяющихся как периодически, в зависимости от порядкового номера элемента, так и внутри отдельных групп элементов периодической системы, могут служить электроотрицательность элемента и энергия ионизации атомов.

Электроотрицательность. Представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще. Под электроотрицательностью понимают усредненную характеристику способности атома, находящегося в соединении, притягивать электрон. При этом пренебрегают различием в состоянии атомов в различных соединениях. В отличие от потенциала ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность — не строго определенная физическая величина, а лишь полезная условная характеристика. Существует большое число различных шкал электроотрицательности, не имеющих между собой существенных различий. Одна из распространенных в настоящее время шкала Олреда — Рохова основана на вычислении силы кулоновского притяжения, действующей на внешний валентный электрон. Весь диапазон значений электроотрицательности элементов заключен между 0.9 для наименее электроотрицательных металлов 1-й и 2-й групп и 4.1 для наиболее электроотрицательного фтора. Ниже сопоставлены значения электроотрицательности по различным шкалам.

¹ В настоящее время в равной мере широко используются обе формы представления периодической системы элементов Д. И. Менделеева — короткопериодная и длиннопериодная с учетом современных знаний об элементах. Международный Союз Общей и Прикладной Химии (IUPAC) рекомендовал обозначать группы в длиннопериодной форме таблицы арабскими цифрами от 1 до 18. При этом вторая значащая цифра в двухзначных номерах групп соответствует традиционному номеру главной подгруппы, обозначаемому римскими цифрами.

Шкала электроотрицательности	C	Si	Ge	Sn	Pb
Полинг	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8
Горди	2.5	1.8	1.8	1.7	1.7
Олред — Рохов	2.5	1.8	2.0	1.7	1.6

Преимущественно у элементов главных подгрупп периодической системы вниз по группе нарастают металлические свойства и ослабляются неметаллические.

Энергия ионизации². Важной характеристикой элементов является величина энергии (потенциала) ионизации. Ниже приведены значения энергии ионизации (в кДж·моль⁻¹) с первой по четвертую.

Энергия ионизации	C	Si	Ge	Sn	Pb
I	1086.1	786.3	761.2	708.4	715.4
II	2351.9	1576.5	1537.0	1411.4	1450.0
III	4618.8	3228.3	3301.2	2942.2	3080.7
IV	6221.0	4354.4	4409.4	3929.3	4082.3

Можно отметить близость величин энергии ионизации Si и Ge, что связано с заполнением $3d$ оболочки до $3d^{10}$, а также у Sn и Pb, у которых происходит заполнение $4f$ оболочки до $4f^{14}$. Поскольку энергии ионизации являются функцией строения электронной оболочки атомов, они обнаруживают периодическую зависимость от порядкового номера элементов. Обычно строится периодическая зависимость для первой энергии ионизации (первого ионизационного потенциала), но периодическую зависимость можно проследить и в характере изменения энергий ионизации второго, третьего и других порядков. Наименьшими величинами энергий ионизации первого порядка обладают атомы щелочных металлов, что объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными оболочками атомов инертного газа, которые предшествуют внешнему электрону атомов щелочных металлов.

Эффект экранирования заключается в уменьшении воздействия на данный электрон положительного заряда ядра из-за наличия между ним и ядром других электронов. Экранирование растет с увеличением числа электронных слоев атомов и уменьшает притяжение внешних электронов к атомному ядру. В рассматриваемой группе элементов эффект экранирования растет от углерода к свинцу.

² Часто употребляется не вполне удачное название «потенциал ионизации», хотя величина имеет размерность энергии. При выражении энергии ионизации в электрон-вольтах (эВ) надо иметь в виду, что $1 \text{ эВ} = 1 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Экранированию противоположен эффект проникновения, связанный с тем, что, согласно положениям квантовой механики, электрон может находиться в любой точке атомного пространства. Поэтому во внутренних областях атома, близких к ядру, вероятность нахождения даже внешних электронов достигает конечной величины. Эффект проникновения увеличивает прочность связи электрона с ядром.

Эффекты экранирования и проникновения формально являются способами учета взаимного влияния электронов друг на друга. В отсутствие других электронов энергия рассматриваемого электрона зависит только от заряда ядра и главного квантового числа. Эффект экранирования уменьшает энергию связи данного электрона с ядром, а эффект проникновения увеличивает. Такого рода эффекты в какой-то мере объясняют сильнейшее различие в свойствах элементов, принадлежащих одной группе периодической системы и имеющих одинаковые по конфигурации валентные оболочки.

Важными характеристиками индивидуальных элементов являются их термодинамические свойства. При их описании нами использованы данные, приводимые в справочнике *A. Robie, B. S. Hemingway Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and higher temperatures* U. S. Geological survey bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.

Принимая во внимание малую доступность справочника, имеющиеся в нем в табличной форме данные о термодинамических функциях индивидуальных веществ в широком интервале температур воспроизводятся полностью. В таблицах представлены значения теплоемкости C_p° , абсолютной энтропии S_T° , функции $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ и $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$. Приводимые функции существенно облегчают выполнение термодинамических расчетов в широком интервале температур для процессов с участием этих элементов (более подробно это изложено в учебном пособии: Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций. СПб.: Лань, 2015).

Для всех рассмотренных двойных систем приводятся фазовые диаграммы с учетом последних их исследований, имеющихся в литературе (по 2015 г. включительно). Принимаются во внимание, в частности, обзорные работы, опубликованные в свое время Пелтоном, Сангстером, Окамото (A. D. Pelton, J. Sangster, H. Okamoto. ASM International), другими исследователями. При описании термодинамических свойств двойных систем в жидком и твердом состояниях, что является главным в данной монографии, в значительной мере исполь-

зовались обзорные работы, публиковавшиеся нами ранее (Ж. прикл. химии. 1994. Т. 67, № 12. С. 1937–1950; 2014. Т. 87, № 12. С. 1697–1718; 2015. Т. 88, № 4. С. 513–533, № 7. С. 993–1012), а также оригинальные исследования термодинамических свойств систем Li–Si, Li–Ge, Li–Sn, Li–Pb, выполненные на кафедре физической химии Санкт-Петербургского политехнического университета. Там же проводились разнообразные экспериментальные исследования среднетемпературных источников тока с литиевым анодом или с анодами на основе лития (сплавы: Li–Mg, Li–Al, Li–Si, Li–Ge, Li–B) и различными катодными материалами (сульфиды железа, меди, никеля, оксиды меди, халькогены). Широко изучались системы с жидкометаллическими электродами и расплавленными электролитами. Некоторые из этих исследований, непосредственно связанные с расчетами термодинамических свойств сплавов лития с элементами IV A группы периодической системы, рассмотрены в соответствующих разделах монографии.

Как известно, в 1991 г. началось промышленное производство нового класса химических источников тока — литий-ионных аккумуляторов. Уже в конце XX в. начались и в XXI в. продолжились широкомасштабные исследования по поиску более эффективных электродных материалов для них. Огромное число исследований было посвящено возможности замены углеродсодержащего анода элементами той же группы периодической системы — кремнием, германием, оловом, или их соединениями, композитами с участием этих элементов. Перспективность этого направления исследований подтверждается опубликованными в 2015 г. обзорами: H. Tian, F. Xin, X. Wang et al. «High capacity group — IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries» (J. Materiomics. 2015. V. 1. P. 153–169. Ref. 124) (Китай); N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin «Li-ion battery materials: present and future» (Materials Today. 2015. Vol. 18, № 5. P. 252–264. Ref. 262) (США, Китай); А. Б. Ярославцев, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин. «Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов» (Успехи химии. 2015. Т. 84, № 8. С. 826–852. Библ. 714) (Россия). Пути совершенствования литий-ионных аккумуляторов рассмотрены в работе: А. М. Скундин, Т. Л. Кулова «Перспективы совершенствования и применения литий-ионных аккумуляторов» (Автономная энергетика. 2014. № 34. С. 21–28).

Еще в 70-х гг. прошлого века большой интерес проявлялся к жидкометаллическим системам с литиевым анодом и катодом из олова, свинца, висмута. В опубликованном недавно обзоре: H. Kim, D. A. Boysen, J. M. Newhouse et al. «Liquid Metal Batteries: Past, Present

and Future» (Chem. Reviews. 2013. V. 113. P. 2075–2099. Ref. 190) (США), обсуждается использование жидкометаллических систем с расплавленным электролитом в качестве вторичных химических источников тока большой мощности, причем значительно расширяется число металлов, пригодных в качестве материала для отрицательного и положительного электродов.

В конце 40-х гг. прошлого века в развитых странах начался промышленный выпуск первичных источников тока кратковременного действия, предназначенных для питания бортовой электронной аппаратуры ракетных систем различных классов. Эти источники тока имеют ряд названий: тепловые химические источники тока (ТХИТ), резервные ХИТ, тепловые батареи, в англоязычной литературе — «Thermal batteries». К ТХИТ предъявляются весьма жесткие требования, которые будут кратко рассмотрены в четвертой главе монографии. В России в ТХИТ третьего поколения анодом служит сплав системы литий-кремний. В США литийкремниевые электроды в элементах с расплавленным электролитом используются с начала 80-х гг. XX в.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЯ

Литий представляет собой очень пластичный, легко деформируемый при комнатной температуре металл в компактном состоянии серебристо-белого цвета. Он расположен в I А группе короткой формы (1-й группе длинной формы) периодической системы Д. И. Менделеева, относится к числу щелочных металлов. Атомный номер лития 3, атомная масса 6.941 а.е.м., атомный объем $13.1 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Природный литий состоит из двух стабильных Li изотопов: ${}^6\text{Li}$ (7.59%) и ${}^7\text{Li}$ (92.41%). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природного лития составляет $(6.7 \pm 2.0) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$, для тяжелого изотопа ${}^7\text{Li}$ эта величина составляет лишь $0.33 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$, а для легкого изотопа ${}^6\text{Li}$ — $912 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Известны искусственные изотопы ${}^8\text{Li}$ и ${}^9\text{Li}$, периоды полураспада их соответственно равны 0.841 и 0.168 с.

Содержание лития в земной коре составляет $6.5 \cdot 10^{-3}$ мас.%, в морской воде его концентрация оценивается в $0.17 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

В монографии [1] на основании детального анализа экспериментальных данных температура плавления ($T_{\text{пл}}$) лития при $P = 0.1013 \text{ МПа}$ принята равной $453.67 \pm 0.03 \text{ К}$. В справочнике [2] указывается та же величина: 453.7 К . Сводки данных относительно влияния давления на температуру плавления лития содержатся в монографиях Глазова с соавт. [3] и Тонкова [4]. Для энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) и изменения энтропии при плавлении ($\Delta S_{\text{пл}}$) при $P = 0.1013 \text{ МПа}$ рекомендуются следующие значения: $\Delta H_{\text{пл}} = 3.00 \pm 0.015 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S_{\text{пл}} = 6.61 \pm 0.03 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

В справочнике [5] величина теплоты плавления приведена для массы лития, выраженной в кг: $\Delta H_{\text{пл}} = 416 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

По данным монографии [1] температура кипения лития в нормальных условиях (температура насыщения при $P = 0.1013 \text{ МПа}$) равна 1616.2 К . В справочнике [2] эта температура принята равной 1620 К . Теплота испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) при температуре кипения равна $145.84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Термодинамические характеристики лития в широком интервале температур по данным справочника [2] приведены в таблице 1.1. Применение соответствующих термодинамических функций при выполнении расчетов рассмотрено в справочнике [6] и в учебном пособии [7].

Таблица 1.1

Термодинамические характеристики лития [2]

T, K	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
298.15	24.62	29.09	0.00	29.09
300	24.67	29.24	0.15	29.08
400	27.61	36.70	6.62	30.08
453.7	29.39	40.29	9.21	31.08
453.7	30.39	46.90	15.82	31.08
500	30.13	49.84	17.16	32.69
600	29.54	55.28	19.27	36.01
700	28.99	59.79	20.70	39.10
800	28.94	63.66	21.73	41.93
900	28.89	67.07	22.53	44.54
1000	28.84	70.11	23.16	46.95
1100	28.79	72.85	23.67	49.18
1200	28.74	75.36	24.10	51.26
1300	28.70	77.66	24.45	53.20
1400	28.62	79.78	24.75	55.02
1500	28.54	81.75	25.01	56.74
1600	28.45	83.59	25.23	58.36
1620	28.43	83.95	25.27	58.68
1620	20.79	173.97	115.30	58.67
1700	20.80	174.97	110.85	64.12
1800	20.81	176.16	105.85	70.31

Приводимые в таблице 1.1 значения термодинамических функций для лития при температурах выше точки его плавления заметно отличаются от соответствующих величин, указываемых в монографии [1] (интервал температур 298.15–3000 К). В таблице 1.2 приведены величины давления насыщенного пара лития по данным [1]. Рекомендуемые значения давления насыщенного пара лития получены путем анализа наиболее надежных экспериментальных данных большого числа авторов. Погрешность данных в интервале температур 1000–1500 К оценивается в $\pm 1\%$, увеличиваясь для более высоких температур до 2–3%. Для температур ниже 1000 К данные о давлении пара получены расчетным путем исходя из температурной зависимости $P = f(T)$, выведенной на основании данных для более высоких температур.

В таблице 1.3 приводятся значения плотности жидкого лития в широком интервале температур.

Таблица 1.2

Давление насыщенного пара лития [1]

T, K	$P, \text{МПа}$	T, K	$P, \text{МПа}$	T, K	$P, \text{МПа}$
298.15	$6.60 \cdot 10^{-24}$	900	$1.378 \cdot 10^{-5}$	1600	$9.048 \cdot 10^{-2}$
300	$9.81 \cdot 10^{-24}$	1000	$1.036 \cdot 10^{-4}$	1700	$1.759 \cdot 10^{-1}$
$T_{\text{пл}}$	$2.408 \cdot 10^{-14}$	1100	$5.374 \cdot 10^{-4}$	1800	$3.183 \cdot 10^{-1}$
500	$1.079 \cdot 10^{-12}$	1200	$2.111 \cdot 10^{-3}$	1900	$5.420 \cdot 10^{-1}$
600	$5.195 \cdot 10^{-10}$	1300	$6.710 \cdot 10^{-3}$	2000	$8.770 \cdot 10^{-1}$
700	$4.165 \cdot 10^{-8}$	1400	$1.807 \cdot 10^{-2}$	2100	1.359
800	$1.096 \cdot 10^{-6}$	1500	$4.264 \cdot 10^{-2}$	2200	2.027

Таблица 1.3

Плотность жидкого лития [1]

T, K	$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$
$T_{\text{пл}}$	0.5147	800	0.4838	1200	0.4437
500	0.5110	900	0.4739	1300	0.4336
600	0.5024	1000	0.4639	1400	0.4237
700	0.4933	1100	0.4538	1500	0.4139

В монографии [1] значения плотности лития с интервалом 100 К приводятся для температур от $T_{\text{пл}}$ (453.67 К) до $T_{\text{кр}}$ (3680 К). Погрешность в оценке величины плотности составляет $\pm 1\%$ при температурах до 1300 К, $\pm 2\%$ в интервале температур 1300–1800 К, $\pm 5\%$ для температуры выше 1800 К.

В справочнике [5] приводятся такие значения плотности лития:

T, K	293	473	673	873	1073	1273
$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	0.536	0.509	0.490	0.474	0.457	0.441

В том же справочнике приводятся величины теплоемкости лития в расчете на 1 кг металла.

T, K	273	323	373	459	573	1083
$C_p, \text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	3282.0	3529.6	3768.1	4228.6	4270.5	4144.9

Имеются сведения о величине поверхностного натяжения жидкого лития (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Поверхностное натяжение жидкого лития [1]

T, K	$\sigma, \text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$	T, K	$\sigma, \text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$	T, K	$\sigma, \text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$
$T_{\text{пл}}$	406.9	800	358.8	1200	291.2
500	401.4	900	342.6	1300	273.8
600	388.4	1000	325.8	1400	256.8
700	374.1	1100	308.6	1500	240.2

Зависимость поверхностного натяжения жидкого лития от температуры описывается уравнением (σ , мН·м⁻¹, T , К):

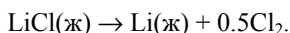
$$\sigma = 438.98 - 18.44 \cdot 10^{-3}T - 132.20 \cdot 10^{-6}T^2 + 37.44 \cdot 10^{-9}T^3.$$

Погрешность рекомендуемых величин поверхностного натяжения оценивается не более, чем 5%.

Высокая химическая активность лития особенно проявляется при взаимодействии его с газовой фазой. Чистая поверхность металла в твердом состоянии сохраняется только при высокой степени разрежения, при остаточном давлении около 10^{-8} Па. В монографии Кедринского с соавторами [8] указывается, что в атмосфере аргона при его остаточном давлении $3 \cdot 10^{-8}$ Па чистая поверхность лития сохраняется около двух часов. Состав поверхностного слоя на литии определяется реакционной способностью веществ, содержащихся в окружающей среде. В чистом виде взаимодействие металлического лития с любыми газообразными или жидкими реагентами мы не можем наблюдать за исключением экспериментов, проводимых в глубоком вакууме (остаточное давление не более 10^{-8} Па). При этом следует иметь в виду, что образующиеся на литии пленки, поверхностные слои обладают свойством сплошности. В монографии [8] в табличном виде приводятся сведения о взаимодействии лития с различными газами при комнатной температуре.

Новосибирский завод химический концентратов выпускает металлический литий двух сортов: батарейный сорт с содержанием основного металла не менее 99.9% в качестве материала для литиевых анодов химических источников тока и технический сорт с содержанием лития не ниже 99.0% (слитки, проволока, гранулы, таблетки) для применения в качестве легирующего компонента легких сплавов, восстановителя в органическом синтезе, для других целей.

Получению, свойствам, применению лития в различных областях техники посвящен целый ряд монографий [8–12]. Металлический литий преимущественно получают электролизом расплавленных солей. Электролитом является расплав LiCl–KCl, близкий по составу к эвтектической смеси в этой системе (42 мол.% KCl, $T_{эвт} = 633$ К). Температура электролиза 670–730 К, применяются катоды из низкоуглеродистой стали, аноды графитизированные. Основная реакция:

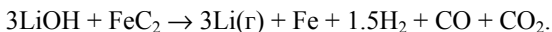
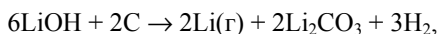
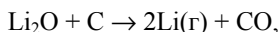


Напряжение разложения $E^\circ = 3.6$ В при 700 К, катодная плотность тока 2 А·см⁻², расход электроэнергии 35 кВт·ч·кг⁻¹. Содержание KCl в электролите должно лежать в пределах от 35 до 45 мол.%. Не-

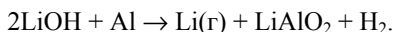
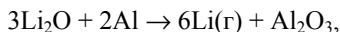
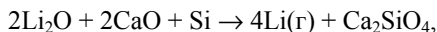
которые новые разработки в области получения и рафинирования лития рассмотрены в работе [13].

Существует ряд методов карботермического и металлотермического получения лития из его оксида (Li_2O) или гидроксида (LiOH).

Карботермическое восстановление:

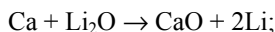
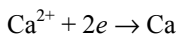


Металлотермическое восстановление:

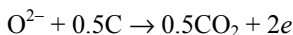


Комплексное электролитическое и кальцийтермическое восстановление оксида лития:

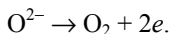
— катод:



— анод



или



Более подробно методы получения лития рассмотрены в монографии [12] и работе [13]. В монографии [12] специальное внимание уделено вторичной металлургии лития, в частности проблеме утилизации литиевых источников тока.

В настоящее время самое широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы. С точки зрения использования содержащихся в них солей лития переработка аккумуляторов не имеет какого-либо экономического смысла [14]. Средняя стоимость лития, связанного с производством литий-ионных батарей, составляет менее 3% от их производственной стоимости. С экономической точки зрения целесообразность утилизации литий-ионных аккумуляторов в настоящее время определяется более ценными металлами, например, кобальтом. В будущем, если литий-ионные аккумуляторы будут использоваться в электромобилях, положение может измениться.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ IV А ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

2.1. УГЛЕРОД

Атомный номер углерода 6, атомная масса 12.0115 а.е.м., атомный объем $3.42 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Содержание углерода в земной коре 0.11 мас.%. В природе встречается как в свободном состоянии, так и в виде многочисленных соединений, в минералах присутствует обычно в форме карбонатов. Число известных органических соединений углерода превышает 10 млн, тогда как число соединений всех остальных элементов периодической системы около 120 тыс. [15]. Углерод состоит из двух стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C , содержание которых соответственно равно 98.892 и 1.108% [5]. Углерод встречается в природе как в виде простого вещества (графит, алмаз), так и в форме соединений (карбонаты кальция, магния, бария и других электроположительных элементов), в виде угля, нефти, в виде CO_2 атмосферного воздуха и т. д. Оценки общего содержания углерода в твердых породах значительно расходятся, в среднем это $1.80 \cdot 10^{-2}$ (семинадцатое место). Важная особенность углерода — образование целого ряда простых веществ: графит, алмаз, карбин, фуллерен, углеродные нанотрубки, графен. Остановимся на этом подробнее.

Графит

Это наиболее стабильная при обычных условиях модификация с ярко выраженной слоистой структурой, причем связь между параллельными слоями осуществляется за счет относительно слабых межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил [16]. В слоях атом углерода прочно связан с тремя другими, находящимися на расстоянии 0.142 нм, угол C–C–C равен 120° . Таким образом, плоский слой состоит из гексагонов, в вершинах которых располагаются центры атомов углерода (рис. 2.1) [17, 18]. Молярный объем графита $5.298 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Термодинамические характеристики графита в интервале температур 298.15–1800 К приведены в таблице 2.1.

Графит образует довольно обширные месторождения, однако природный графит часто загрязнен другими элементами, сумма примесей до 20%. Для нужд современной техники используют искусственный графит высокой степени чистоты. Исходными материалами для производства графита обычно являются нефтяной или металлургический кокс, антрацит, сажа, пек [16]. Исходное сырье измельчают

и смешивают в определенных соотношениях, затем прессуют под давлением до 25 кН·см^{-2} . Изделия обжигают, а затем подвергают графитизации при $1773\text{--}2873 \text{ К}$ в течение нескольких десятков часов. В этих условиях структура углеродистого материала становится упорядоченной, возникает структура графита. После окончания процесса графитизации электропроводность материала примерно в 5 раз, а теплопроводность в 16 раз выше, чем углеродистого материала электродной продукции. Графитированная продукция используется для изготовления тиглей, труб, других элементов аппаратуры. Графитированные изделия легко обрабатываются, и их стойкость против окисления выше, чем углеродистых изделий, не подвергавшихся графитизации.

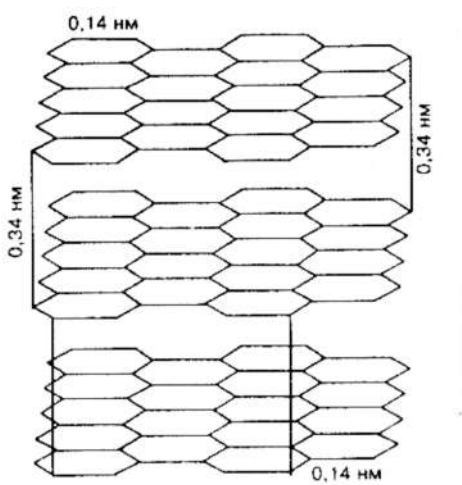


Рис. 2.1

Слоистая структура графита. Расстояние между слоями в 2.5 раза больше, чем между атомами в слоях

Таблица 2.1

Термодинамические характеристики графита [2]

$T, \text{ К}$	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
			$\text{Дж·моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	
298.15	8.52	5.74	0.00	5.74
300	8.59	5.79	0.05	5.74
400	11.88	8.72	2.60	6.12
500	14.64	11.68	4.75	6.93

T, K	C_p	S_T	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
			$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
600	16.79	14.55	6.58	7.97
700	18.47	17.27	8.17	9.10
800	19.77	19.82	9.54	10.29
900	20.80	22.21	10.73	11.48
1000	21.63	24.45	11.78	12.67
1100	22.29	26.54	12.71	13.83
1200	22.83	28.51	13.53	14.98
1300	23.27	30.35	14.26	16.09
1400	23.64	32.09	14.92	17.17
1500	23.95	33.73	15.51	18.22
1600	24.22	35.29	16.05	19.24
1700	24.46	36.76	16.54	20.23
1800	24.67	38.17	16.98	21.18

Пиролитический графит (пироуглерод)

Для придания графиту больших газонепроницаемости и стойкости против окисления на его поверхность осаждают пленки пиролитического графита. При температуре около 2400 К происходит разложение газообразных углеводородов на графитовой подложке, в результате чего образуется пленка пиролитического графита [18, 19]. В зависимости от температуры и расхода углеводородов можно получать пленки пирографита разных толщин и плотности. Пиролизом при низких температурах (до 1400 К) на пористых подложках можно добиться осаждения пироуглерода в порах, что приводит к повышению плотности естественного графита. Толщина пленок пирографита может достигать 10 мм.

Пирографит заметно отличается от графита обычных сортов. Высокая, почти теоретическая плотность поверхностных слоев пирографита приводит к повышенной эрозионной стойкости, а также к большей стойкости против окисления. Высокая степень упорядоченности слоев решетки пирографита (гексагональные слои его отлагаются параллельно поверхности подложки) создает резко выраженную анизотропию свойств: например, электросопротивление пирографита вдоль гексагональных сеток на три порядка ниже, чем перпендикулярно слоям, а теплопроводность вдоль слоя примерно в сто раз больше, чем в перпендикулярном направлении, что существенно повышает стойкость деталей при нагреве.

Большой интерес представляет пиролитический графит, осажденный совместно с бором, кремнием, кобальтом и никелем из хлоридов или других соединений этих элементов. Эти материалы обладают лучшим сопротивлением эрозии по сравнению с чистым пирографитом.

Стеклоуглерод

Среди углеродных материалов он занимает особое место. Это — изотропный, газонепроницаемый, твердый прочный материал, сочетающий свойства графита и стекла.

Стеклоуглерод получается разложением некоторых органических веществ (например, фурилового спирта, фурфурола) в присутствии наполнителя — сажи. Процесс длительный, во избежание образования отдельных пузырьков при разложении летучих компонентов. Получаемый продукт монолитен как стекло с минимальной открытой пористостью [19, 20].

К характерным особенностям стеклоуглерода надо отнести низкую проницаемость для жидкостей и газов, большую нагревостойкость, сопротивление коррозии во многих средах, высокую чистоту поверхности. Эти свойства, наряду с возможностью получать изделия сложной формы из стеклоуглерода без механической обработки позволяют применять стеклоуглерод в качестве материала для сосудов при производстве полупроводниковых материалов, выращивании больших монокристаллов, изготовлении фторцирконатных и фторфосфатных стекол [18, 19].

Подробные сведения о физико-механических свойствах стеклоуглерода различных марок содержатся в монографии [18] и в работе [21].

Карбин

Как известно, до 60-х гг. XX в. принято было считать, что углерод имеет лишь две аллотропных формы — алмаз и графит, которые достаточно широко распространены в природе и известны человечеству с древнейших времен [22, 23]. Алмаз — пространственный трехмерный полимер углерода, графит — плоскостной двухмерный полимер. В 1960 г. в Институте элементоорганических соединений АН СССР А. М. Сладков с соавторами открыл третью кристаллическую аллотропную форму углерода — линейно-цепочечный одномерный полимер углерода, получивший название карбин. Кроме монографии [22] и научно-популярного очерка [23] описанию карбина посвящен целый ряд работ обобщающего характера [24–26]. В работе [25] кратко рассмотрены история открытия, химические и физиче-

ские методы получения карбина, доказательства его структуры, некоторые свойства карбина. Подходы к синтезу карбина, проблемы идентификации его структуры обсуждаются в работе [26]. Следует, однако, отметить, что открытие карбина не вызвало такой бурной реакции в научном сообществе и не привело к огромному числу исследований, как последующие открытия фуллеренов или графена. Вероятно карбин устойчив только при очень высоких температурах 2700–4500 К. В известном учебнике «Химия элементов» [27] открытие карбина не включено в перечень знаменательных дат в химии углерода.

Фуллерены

В середине 80-х годов XX в. группой английских и американских ученых был открыт класс многоатомных молекул углерода C_n , где $n \geq 60$. При исследовании масс-спектров паров графита, полученных при лазерном облучении твердого графита, были обнаружены пики, соответствующие массам 720 и 740. Преимущественно были получены молекулы C_{60} , наряду с ними образовывались молекулы C_{70} , C_{76} , C_{84} и т. д. Все эти молекулы имеют форму замкнутой поверхности, на которой располагаются атомы углерода. Так, структура наиболее распространенного представителя этого класса — C_{60} , состоит из 20 правильных шестиугольников (гексагонов) и 12 правильных пятиугольников (пентагонов). Весь этот класс многоатомных молекул углерода получил название фуллеренов (по фамилии архитектора Бакминстера Фуллера, сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 г. в виде сочлененных пентагонов и гексагонов) (рис. 2.2).

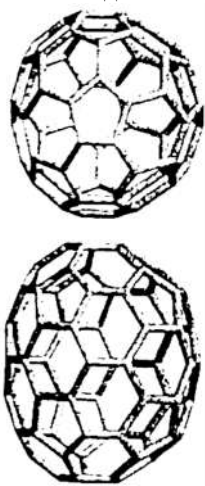


Рис. 2.2

Структура фуллеренов C_{60} (вверху)
и C_{70} (внизу)

В 1990 г. ученым удалось синтезировать твердый фуллерен в виде микрокристаллов и с помощью органических растворителей отделить его от массы аморфного углерода. В 1992 г. выяснилось, что существуют и природные фуллерены, их обнаружили в природном минерале шунгите.

В 1996 г. Р. Керду, Х. Крото, Р. Смолли за открытие фуллеренов была присуждена Нобелевская премия.

В противоположность известным графиту и алмазу, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, фуллерены имеют молекулярную структуру. Элементом структуры фуллеренов является не атом, а молекула, представляющая собой замкнутую поверхность, имеющую форму сферы или сфероида. Основным элементом структуры фуллеренов является шестиугольник в вершинах которого расположены атомы углерода. Подобные шестиугольники характерны также для графита. Наиболее эффективным способом получения фуллеренов является термическое разложение слоистой структуры графита на малые фрагменты, из которых происходит формирование C_{60} и других замкнутых молекул фуллеренов.

Таким образом, структурные элементы фуллеренов подобны структурным элементам графита. Плоская сетка шестиугольников (в случае графита) свернута и сшита в замкнутую сферу или сфероид. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники.

Систематическое изложение вопросов, относящихся к неорганической, органической и физической химии фуллеренов содержится в книге, изданной коллективом сотрудников кафедры физической химии химического факультета МГУ [28]. Рассмотрены история открытия этих соединений, способы их получения, физические и химические свойства на молекулярном уровне и в твердой фазе, перспективы применения фуллеренов и их производных. Книга в целом имеет химическую направленность. Чисто физические свойства фуллеренов и их производных — магнитные и электрические — обсуждаются в минимальной степени. В книге [28] приводится перечень обзоров на русском языке, посвященных фуллеренам и их производным и опубликованных в период с 1993 по 2003 гг. В хронологическом порядке, приводится список из 30 обзоров. Краткие сведения общего характера о фуллеренах содержатся в учебном пособии [29].

В работе [30] отмечается бурное развитие химии фуллеренов, на их основе к концу XX в. синтезировано более 3000 новых соединений. Для фуллеренов характерны реакции с переносом электрона и реакции присоединения. В первом случае, принимая от одного до шести электронов, фуллерен C_{60} превращается в анион, причем доно-

ры электронов могут быть самыми разнообразными. Простейшие реакции присоединения сопровождаются разрывом двойных связей и присоединением двух функциональных групп. Соответственно, для реакций гидрирования и галогенирования характерно образование соединений $C_{60}X_{2n}$ с четным количеством присоединенных атомов.

Углеродные нанотрубки

В 1991 г. в Японии были открыты углеродные нанотрубки. Это гипотетические свертки достаточно длинных полос различной конфигурации, вырезанных из графитового листа. Получаемый при этом объект является протяженной цилиндрической структурой, поверхность которой образована шестичленными углеродными циклами. Нанотрубка может с формальной точки зрения рассматриваться как фуллерен, если ее концы замкнуты двумя «шапками», содержащими необходимые для замыкания 12 пятиугольных граней. В этом случае нанотрубка называется замкнутой. Чаще рассматриваются открытые нанотрубки.

Примеры нанотрубок приведены на рисунке 2.3. Состояние исследований фуллеренов и их производных к началу XXI в. рассмотрено в учебном пособии [28]. Можно предполагать, что в будущем на основе фуллеренов, нанотрубок и их различных комбинаций возможен синтез пористых углеродных материалов с уникальными свойствами для различных областей применения.

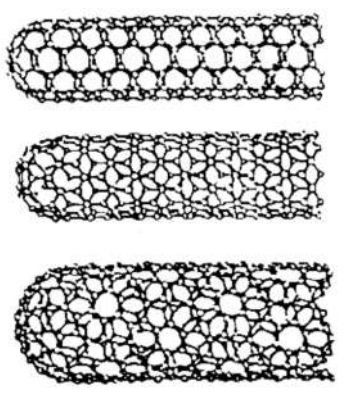


Рис. 2.3

Примеры возможных структур углеродных нанотрубок

Примеры нанотрубок приведены на рисунке 2.3. Состояние исследований фуллеренов и их производных к началу XXI в. рассмотрено

рено в учебном пособии [28]. Можно предполагать, что в будущем на основе фуллеренов, нанотрубок и их различных комбинаций возможен синтез пористых углеродных материалов с уникальными свойствами для различных областей применения.

Синтез фуллеренов и нанотрубок очень подробно рассмотрен в учебном пособии [28]. Там же подробно описана их структура.

Методам получения нанотрубок, их структуре, электрическим и магнитным свойствам, применению нанотрубок посвящен большой обзор Елецкого [31].

Графен

Графен является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решетку. Теоретическое исследование этого материала началось задолго до получения реальных образцов материала, так как из графена можно собрать трехмерный кристалл графита. Графен является базой для построения теории кристаллического графита. Однако длительное время не удавались эксперименты по получению графена. В то же время после открытия углеродных нанотрубок интерес к графену особенно возрос.

В 2010 г. за новаторские эксперименты по получению и исследованию двумерного материала графена была присуждена Нобелевская премия по физике К. С. Новоселову и А. К. Гейму, двум физикам российского происхождения, выпускникам Московского физико-технического института, работающим в Великобритании, в университете г. Манчестера. В 2004 г. в журнале (Science. 2004. 306. P. 666) они впервые сообщили о получении графена на подложке окисленного кремния. Стабилизация двумерной пленки графена достигалась благодаря наличию связи с тонким слоем диэлектрика SiO_2 .

Графен — это разновидность углерода. Однако это совершенно новый материал — не только самый тонкий (его толщина — один атом углерода), но и самый прочный. Графен проводит электрический ток так же хорошо, как и медь, он проводит тепло лучше всех известных материалов. Он почти полностью прозрачен, но при этом настолько плотен, что через него не может проникнуть даже самая мельчайшая частица газа — атом гелия. В своей Нобелевской лекции один из авторов [32] подробно рассматривает три основных положения, дающие представление об этом уникальном материале:

1. Графен — это первый пример двумерных атомных кристаллов.

2. Он демонстрирует уникальные электронные свойства благодаря носителям заряда, ведущим себя как безмассовые релятивистские частицы.

3. Он перспективен для множества приложений.

Давая физическую картину неустойчивости двумерных систем, он указывает, что один из возможных способов обойти проблему неустойчивости двумерного кристалла — это синтез его как части трехмерной структуры и последующее извлечение двумерной части при низкой температуре. Простейшая реализация этого метода в случае графитовых материалов состоит в расщеплении графита на отдельные плоскости [32]. Графит может рассматриваться как стопка отдельных слоев графена. Применив технологию микромеханического расслоения («метод клейкой ленты»), удалось получить монослой графита на некоторых подложках. Детальное изложение Нобелевской лекции [32] не входит в нашу задачу.

Подробный анализ исследований в области графена по состоянию на 2011 г. содержится в обзоре [33]. Применение графена в качестве одного из материалов при конструировании литий-ионных аккумуляторов будет рассмотрено в главе 4.

2.2. КРЕМНИЙ

Кремний в компактном состоянии представляет собой вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском, обладает полупроводниковыми свойствами, является неметаллом, образует ковалентно-связанные кристаллы по типу алмаза. Атомный номер кремния 14, атомная масса 26.0855 а.е.м., атомный объем $5.298 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Кремний является вторым, после кислорода, элементом по распространенности в земной коре (27.6%), в свободном виде в природе не встречается, преимущественно находится в виде диоксида кремния (SiO_2) или силикатов. Природный кремний состоит из трех стабильных изотопов: ^{28}Si (92.27%), ^{29}Si (4.68%), ^{30}Si (3.05%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов у природного кремния $1.3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2$.

Температура плавления кремния 1685 К [2], в справочнике [5] указывается близкая величина — 1688 К. Плавится кремний со значительным уменьшением объема — на 9%, с ростом давления точка плавления заметно снижается. Для энтальпии и энтропии плавления рекомендуются следующие величины: $\Delta H_{\text{пл}} = 50.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пл}} = 29.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [2]. В справочнике [5] приводится $\Delta H_{\text{пл}}$ на кг массы: $1773 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$. Температура кипения кремния 3522 К [5]. В работе [3] отмечается большей разброс экспериментальных опреде-

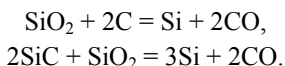
лений этой величины: от 3425 до 3540 К. Состав паровой фазы исследовался масс-спектрометрическим методом [3]. В парах кремния присутствуют частицы, содержащие от одного до семи атомов при 1600 К, причем одноатомных частиц на два порядка больше, чем всех остальных. Термодинамические характеристики кремния по данным справочника [2] приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Термодинамические характеристики кремния [2]

T, К	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$-\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
298.15	20.00	18.81	0.00	18.81
300	20.06	18.93	0.12	18.81
400	22.14	25.02	5.40	19.63
500	23.33	30.10	8.87	21.23
600	24.16	34.43	11.36	23.08
700	24.81	38.21	13.23	24.97
800	25.36	41.56	14.71	26.84
900	25.86	44.57	15.93	28.65
1000	26.33	47.32	16.94	30.38
1100	26.78	49.85	17.82	32.04
1200	27.21	52.20	18.58	33.62
1300	27.63	54.40	19.26	35.13
1400	28.05	56.46	19.87	36.58
1500	28.47	58.41	20.43	37.98
1600	28.88	60.26	20.95	39.31
1685	29.22	61.75	21.35	40.40
1685	27.20	91.55	51.15	40.40
1700	27.20	91.79	50.94	40.85
1800	27.20	93.35	49.62	43.73

В настоящее время кремний чистотой 96–99% получают восстановлением SiO₂ (кварцит или кварцевый песок), коксом высокой чистоты в электропечах, причем SiO₂ берется в избытке, чтобы избежать образования SiC:



Технический кремний для химической промышленности очищают обычно до содержания основного компонента около 98.5% выщелачиванием исходного порошкообразного кремния чистотой 96–97%. Для получения высокочистого кремния используют его соединения: гало-

гениды, силаны (гидриды), галогенсиланы. Существуют следующие способы получения кремния:

- восстановление тетрахлорида кремния (SiCl_4) водородом;
- восстановление трихлорсилана (SiHCl_3) водородом;
- термическое разложение моносилана (SiH_4) на нагретых до 770–970 К кремниевых стержнях [5].

В качестве восстановителей возможно применение высокочистых цинка или магния. Описан также одностадийный метод получения кремния, пригодного для солнечных батарей, путем восстановления металлическим натрием, реакция сильно экзотермическая, не требующая расхода топлива.

После восстановления водородом или другими восстановителями предварительно очищенных соединений кремния дальнейшая очистка кремния осуществляется с помощью вертикальной бестигельной зонной плавки (метод плавающей зоны). Выращивание легированных монокристаллов с заданным типом проводимости может осуществляться вытягиванием из расплава по методу Чохральского. Подробное изложение технологии получения кремния содержится в учебном пособии «Технология полупроводниковых материалов» [34].

Сверхчистый кремний — один из самых чистых материалов, получаемых в промышленных условиях: производство транзисторов требует кристаллов с содержанием примесей менее одного атома на 10^{10} атомов кремния, в особых случаях может быть достигнут уровень менее одного атома на 10^{12} [27].

Кристаллический кремний, получаемый восстановительной плавкой кварца и предназначенный для металлургических целей выпускается различной степени чистоты в соответствии с ГОСТ 2169-69 (табл. 2.3).

Таблица 2.3

**Марки кристаллического кремния
для металлургических целей (ГОСТ 2169–69)**

Марка кремния	Si %, не менее	Примеси, %, не более			
		Fe	Al	Ca	сумма определяемых примесей
Кр00	99.0	0.4	0.3	0.4	1.0
Кр0	98.8	0.5	0.4	0.4	1.2
Кр1	98.0	0.7	0.7	0.6	2.0
Кр2	97.0	1.0	1.2	0.8	3.0
Кр3	96.0	1.5	1.5	1.5	4.0

Характеристики монокристаллического кремния, полученного по методу Чохральского или бестигельной плавки, регламентируются ГОСТ 19658-74. Свойства монокристаллов кремния указаны в справочнике [5]. При хранении монокристаллы кремния должны быть защищены от возможных механических повреждений, действия влаги и активных химических реагентов.

Большой интерес проявляется к способам получения кремния электролизом ионных расплавов и к применению таких расплавов для рафинирования «металлургического» кремния. В работе [35] показана принципиальная возможность получения как поликристаллических, так и монокристаллических осадков кремния электролизом фторидно-хлоридных расплавов $\text{LiF-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ в интервале температур 873–1123 К. Основным фактором, влияющим на структуру осадка, является температура. В работе [36] для осаждения кремния применялись три различных по составу электролита с постоянным содержанием K_2SiF_6 в пределах 3.2–3.8 мас.%. Варьировалась также плотность тока. В зависимости от температуры и плотности тока получены различные кристаллические структуры кремния. При температуре выше 1073 К, независимо от электролита, наблюдался рост крупных дендритных кристаллов. В более поздней работе [37] электролиты $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ применялись при рафинировании технического кремния, содержащего 98.7 мас.% основного компонента. Электролит, содержащий только фториды, очень агрессивен по отношению к конструкционным элементам аппаратуры и плохо отмывается от электролитического кремния. В свою очередь, в чисто хлоридном расплаве образуются легко разрушающиеся комплексные соединения кремния, что увеличивает потери кремния в газовую фазу в ходе электролиза. Компромиссным вариантом являются хлоридно-фторидные расплавы. Выбор галогенидов калия и цезия обусловлен тем, что с увеличением радиуса катиона щелочного металла устойчивость комплексов кремния в расплаве возрастает. Чтобы избежать потерь кремния в ходе электролиза и поддерживать его постоянную концентрацию в солевой фазе, не применяли соли натрия или лития. Для снижения температуры плавления электролита использовались солевые составы, близкие к эвтектическим. В качестве материала катода (подложки) применяли стеклогуглерод, графит, вольфрам, никель.

Температуру расплава варьировали от 850 до 950 К для электролита $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ и от 920 до 1020 К для более тугоплавкой системы $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$. В результате опытов было установлено, что в зависимости от условий электролиза (температуры, концентрации

солей, катодной, плотности тока, материала катода) кристаллы кремния имеют вид как округлых нитей диаметром от 70 нм и выше, так и игольчатых структур с диаметром поперечного сечения от 2 до 150 мкм. Электролитическим рафинированием в расплавах солей достигнуто содержание основного вещества (кремния) в электролитических осадках до 99.99 мас. %.

В другой работе [38] отмечается, что существуют большие месторождения природного кварца с содержанием основного вещества (SiO_2) до 99.99%, иногда даже выше. Использование такого сырья для получения нановолокон кремния методом электролиза SiO_2 , растворенного в хлоридно-фторидном расплаве, дает хорошие результаты. Из полученных таким путем волокон кремния изготовлялся композиционный анодный материал состава Si — 50% (об.), графит — 48% (об.), сажа — 2% (об.). В качестве связующего добавлялся бутадиен-нитрильный каучук марки СКН-40. Авторы [38, 39] отмечают перспективность применения в литий-ионных аккумуляторах в качестве анодного материала композитов на основе нановолокон кремния, полученных электролизом расплавов, и графита.

Особенно перспективным является электроосаждение кремния из ионных расплавов при комнатной температуре [40]. Электролитом служил жидкий 1-бутил-1-метилпирролидин бис (трифторметилсульфанил) имид, насыщенный тетрахлоридом кремния. Показана возможность получения слоев кремния толщиной до 100 нм.

2.3. ГЕРМАНИЙ

Германий в кристаллическом состоянии является полупроводником, представляет собой хрупкое вещество светло-серого цвета с металлическим блеском. При температуре выше 873 К он становится пластичным. В структурном отношении германий аналогичен алмазу и кремнию, но связь в нем в значительной мере металлизирована. Атомный номер германия 32, атомная масса 72.64 а.е.м., молярный объем $13.63 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Германий относится к числу редких рассеянных элементов, его содержание в земной коре $1.5 \cdot 10^{-4}\%$. В чистом виде не встречается, минералы, содержащие германий (аргиродит, германит, рениерит, плумбогерманит) очень редки. В природе существует пять стабильных изотопов германия: ^{70}Ge (20.84%), ^{72}Ge (27.54%), ^{73}Ge (7.73%), ^{74}Ge (36.28%), ^{76}Ge (7.61%).

Температура плавления германия 1211.4 К, он плавится с уменьшением объема на 5.5%. Энтальпия плавления $37.03 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2]. Температура кипения германия 3107 К, теплота испарения

330.92 кДж·моль⁻¹. При плавлении германия тип связи изменяется с ковалентного на металлический. Согласно классификации Реллея германий плавится по типу полупроводник — металл.

Плотность германия в жидком состоянии [5]:

T, K	$d, \text{г·см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г·см}^{-3}$
1218	5.51	1403	5.41
1251	5.48	1573	5.31
1283	5.46	1673	5.26

Давление насыщенного пара германия: $12.95 \cdot 10^{-7}$ Па (1092 К), $12.95 \cdot 10^{-5}$ Па (1230 К), $12.95 \cdot 10^{-3}$ Па (1422 К), $12.95 \cdot 10^{-1}$ Па (1687 К) [5].

Термодинамические характеристики германия приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Термодинамические характеристики германия [2]

T, K	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$-\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
$\text{Дж·моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$				
298.15	23.22	31.09	0.00	31.09
300	23.25	31.23	0.14	31.09
400	24.31	38.08	6.06	32.02
500	24.96	43.58	9.78	33.80
600	25.45	48.18	12.36	35.82
700	25.87	52.13	14.26	37.88
800	26.24	55.61	15.73	39.88
900	26.59	58.72	16.92	41.80
1000	26.93	61.54	17.90	43.64
1100	27.25	64.12	18.74	45.39
1200	27.57	66.51	19.46	47.05
1211.4	27.61	66.77	19.54	47.23
1211.4	27.60	97.34	50.11	47.23
1300	27.60	99.29	48.57	50.72
1400	27.60	101.33	47.07	54.26
1500	27.60	103.24	45.78	57.46
1600	27.60	105.02	44.64	60.38
1700	27.60	106.69	43.64	63.05
1800	27.60	108.27	42.75	63.52

Сырьем для получения германия преимущественно служат сульфидные полиметаллические руды и зола от сжигания германий-содержащих бурых углей. Конкретная схема выделения германия в виде концентрата зависит от состава руды и принятой технологии извлечения основного компонента руды. Получаемый материал обраба-

тывают концентрированной соляной кислотой, затем дистилляцией выделяют тетрахлорид германия (GeCl_4), который очищают и гидролизуют. Диоксид германия восстанавливают водородом при нагревании. Для получения германия высокой чистоты используют зонную плавку и направленную кристаллизацию. Методом направленной кристаллизации выращивают монокристаллы германия, которые в процессе роста легируют микропримесями сурьмы, галлия, мышьяка, кремния и др. для придания необходимых полупроводниковых свойств. Суммарное содержание примесей лежит в пределах от 10^{-4} до $10^{-3}\%$. Подробные сведения о способах получения германия имеются в учебном пособии по технологии полупроводниковых материалов [34].

Монокристаллический германий находит широкое применение в радиоэлектронике, его используют для изготовления диодов, транзисторов, фотодиодов, других изделий. На основе германия созданы мощные выпрямители для переменного тока обычной частоты, рассчитанные на силу тока до 1000 А. Диоксид германия применяют как материал волоконной оптики, а также для изготовления стекол, прозрачных для ИК-излучения [5].

Анализ фазовых равновесий при взаимодействии германия с различными элементами периодической системы, термодинамические свойства бинарных расплавов с участием германия и его соединений, сведения о структуре некоторых германийсодержащих систем содержатся в монографиях [41, 42].

В литературе имеются сведения об электролитическом получении германия из оксидных, боратных, силикатных, фосфатных, карбонатных, а также галогенидных расплавов преимущественно в порошкообразной форме [43–47]. Только в одном американском патенте [47] сообщается об осаждении тонких эпитаксиальных слоев германия на монокристаллическом электроде из расплавов в инертной атмосфере. В работе Тарасовой с соавторами [48] проведено исследование катодных продуктов, полученных электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{GeO}_3\text{--WO}_3$ при 1123–1173 К в атмосфере воздуха на подложках из никеля, молибдена, вольфрама и графита. Рентгеновский анализ катодных осадков позволил разграничить концентрационные области электрохимического выделения вольфрама и германия. Было установлено, что германий в чистом виде осаждается только из расплавов, не содержащих WO_3 или содержащих его в очень малых количествах. Из расплавов с высоким содержанием WO_3 осаждается только вольфрам. На подложках, с которыми германий взаимодействует (никель, молибден, вольфрам), образуются слои интерметаллических соединений.

2.4. ОЛОВО

Олово представляет собой серебристо-белый блестящий металл с голубоватым отливом. Его атомный номер 50, атомная масса 118.710 а.е.м., молекулярный объем $6.29 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Содержание в земной коре $8 \cdot 10^{-3}\%$. В самородном виде в природе не встречается. Известно около 20 минералов олова, главным источником олова служит касситерит SnO_2 , в меньшей степени используется станнин — оловянный колчедан $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

Природное олово содержит 10 изотопов: ^{112}Sn (0.97%), ^{114}Sn (0.66%), ^{115}Sn (0.34%), ^{116}Sn (14.64%), ^{117}Sn (7.68%), ^{118}Sn (24.22%), ^{119}Sn (8.58%), ^{120}Sn (32.59%), ^{122}Sn (4.63%), ^{124}Sn (5.79%). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $6.25 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2$.

Олово образует две полиморфных модификации. Кристаллическая решетка обычного β -Sn (белого олова) тетрагональная, плотность $7.265 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (293 К), температура плавления 505.1 К, энтальпия плавления $7.195 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, температура кипения 2876 К, энтальпия испарения $295.77 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Ниже температуры 286.35 К (13.2°C) устойчиво α -Sn (серое олово), имеющее кубическую структуру типа алмаза с плотностью $5.769 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Переход белого олова в серое сопровождается превращением металла в порошок и разрушением металлических изделий, обусловленным значительным (на 25%) увеличением удельного объема металла. Это явление получило название «оловянная чума».

Давление насыщенного пара β -Sn при температуре плавления очень мало, оно составляет $57.72 \cdot 10^{-22} \text{ Па}$. Поверхностное натяжение жидкого олова при 505 К $554 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

Термодинамические характеристики β -олова приведены в таблице 2.5.

Промышленное получение олова считается целесообразным, если содержание его россыпях превышает 0.01 мас.%, в рудах — 0.1 мас.%. Получаемые после обогащения сырья концентраты должны содержать 50–70 мас.% Sn. После пирометаллургической переработки черновое олово содержит 94–98% Sn, основные примеси: Cu, Pb, Fe, As, Sb, Bi. При выпуске из печей черновое олово фильтруют при температуре 500–600°C через кокс, отделяя основную массу примеси железа. Остаточное количество Fe и Cu удаляют, добавляя в жидкий металл серу, примеси всплывают в виде твердых сульфидов и удаляются с поверхности. От примесей мышьяка и сурьмы олово очищают, добавляя алюминий, от свинца — с помощью SnCl_2 . При-

меси Вi и Pb можно также отделять вакуумированием. Особо чистое олово получают методами электролитического рафинирования и зонной перекристаллизации. Значительную часть всего производимого олова составляет вторичный металл, его получают из отходов белой жести, лома и различных сплавов. Степень рециркуляции олова оценивается в 20%.

Таблица 2.5

Термодинамические характеристики олова [2]

T, K	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$-\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
298.15	27.11	51.18	0.00	51.18
300	27.15	51.35	0.17	51.18
400	28.90	59.40	7.13	52.27
500	31.03	66.06	11.69	54.37
505.1	31.16	66.38	11.88	54.50
505.1	29.42	80.63	26.13	54.50
600	28.66	85.62	26.58	59.04
700	28.25	90.00	26.85	63.15
800	28.04	93.76	27.01	66.75
900	27.96	97.06	27.12	69.94
1000	27.95	100.00	27.20	72.80
1100	27.98	102.67	27.27	75.40
1200	28.04	105.10	27.33	77.77
1300	28.13	107.35	27.39	79.96
1400	28.23	109.44	27.44	82.00
1500	28.34	111.39	27.50	83.89
1600	28.46	113.22	27.56	85.66
1700	28.58	114.95	27.61	87.34
1800	28.70	116.59	27.67	88.92

Олово является важным компонентом широко применяемых сплавов: с медью (бронзы), с медью и цинком (латунь), со свинцом (припой), применяется в производстве белой жести, имеются и другие применения [5, 27].

В таблице 2.6 указан химический состав выпускаемых промышленных марок олова [5].

Таблица 2.6

Химический состав олова (ГОСТ 860-75)

Марка	Sn %, не менее	Примеси %, не более								сумма определяемых примесей
		As	Fe	Cu	Pb	Bi	Sb	S	Zn	Al
ОВЧ-000	99.999	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
О1пч	99.915	0.01	0.009	0.01	0.025	0.01	0.015	0.007	0.002	0.002
О1	99.900	0.01	0.009	0.01	0.04	0.015	0.015	0.008	0.002	0.002
О2	99.565	0.015	0.02	0.03	0.25	0.05	0.05	0.016	0.002	0.002
О3	98.49	0.03	0.02	0.10	1.0	0.06	0.02	0.02	—	—
О4	96.49	0.05	0.02	0.10	3.0	0.10	0.3	0.02	—	—

2.5. СВИНЕЦ

Свинец представляет собой тяжелый блестящий металл с голубоватым отливом. Его атомный номер 82, атомная масса 207.19 а.е.м., атомный объем $18.27 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Содержание в земной коре $4 \cdot 10^{-3}\%$. В чистом виде в природе не встречается, монометаллические свинцовые руды очень редки, преимущественно входит в состав полиметаллических руд.

Свинец существует в виде четырех изотопов с массовыми числами 204, 206, 207, 208, процентное содержание которых соответственно 1.48, 23.6, 22.6, 52.3%. Имеется ряд радиоактивных изотопов. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов у природного свинца $0.17 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Температура плавления свинца 600.65 К, при повышении давления температура плавления возрастает и при $P = 6 \text{ ГПа}$ свинец плавится при 989 К, $dT/dP = 54 \text{ К} \cdot (\text{ГПа})^{-1}$ [5]. Энтальпия плавления свинца $\Delta H_{\text{пл}} = 4.81 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}} = 8.01 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Температура кипения свинца 2021 К, энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 177.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, отнесенная к 1 кг массы свинца равна $941.5 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ [5].

По данным [3] для интервала температур $T_{\text{пл}} — 2018 \text{ К}$ рекомендуется следующая зависимость $\lg P = f(T)$, где P в мм рт. ст., $T —$ в К:

$$\lg P = 9.1846 - \frac{9829.55}{T} - 0.4341 \lg T.$$

Решение этого уравнения приводит к следующим результатам.

$T, \text{ К}$	$\lg P$	$P, \text{ мм рт. ст.}$
673	-6.6484	$2.247 \cdot 10^{-7}$
773	-4.7844	$1.643 \cdot 10^{-5}$
873	-3.3514	$4.452 \cdot 10^{-4}$
973	-2.2144	$6.104 \cdot 10^{-3}$
1073	-1.2914	$5.112 \cdot 10^{-2}$
1173	-0.5274	$2.969 \cdot 10^{-1}$
1273	0.1146	1.302

В изданном в 1987–1988 гг. в США справочнике по химии и физике (68 издание) [49] для давления насыщенного пара свинца приводятся следующие величины: P равно 1 мм рт. ст. при 1243 К, 10 мм рт. ст. при 1433 К, 100 мм рт. ст. при 1693 К, 400 мм рт. ст. при 1903 К, 760 мм рт. ст. при 2013 К.

Пар над жидким свинцом состоит преимущественно из одноатомных частиц, доля двухатомных очень мала: при 1500 К в паровой

фазе 99.75% одноатомных и 0.25% двухатомных частиц, при 2000 К соответственно 98.5 и 1,5% [50, 51]. По данным этих же работ давление пара свинца таково:

T, K	$T, ^\circ C$	$P \cdot 10^4, \text{ атм}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$
1000	727	0.16	$1.22 \cdot 10^{-2}$
1100	827	1.19	$9.04 \cdot 10^{-2}$
1200	927	6.31	$4.80 \cdot 10^{-1}$
1300	1027	25.8	1.96
1400	1127	85.9	6.53
1500	1227	242.0	18.39

Термодинамические свойства свинца в интервале температур 298.15–1800 К приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7

Термодинамические характеристики свинца [2]

T, K	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$-\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
			Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
298.15	26.65	64.80	0.00	64.80
300	26.67	64.96	0.16	64.80
400	27.79	72.80	6.94	65.86
500	28.78	79.10	11.21	67.89
600	29.74	84.44	14.22	70.22
600.6	29.74	84.47	14.23	70.24
600.6	30.63	92.48	22.24	70.24
700	30.31	97.15	23.41	73.74
800	29.98	101.17	24.25	76.92
900	29.66	104.68	24.87	79.81
1000	29.37	107.79	25.34	82.45
1100	29.17	110.58	25.69	84.89
1200	28.90	113.10	25.97	87.13
1300	28.73	115.41	26.19	89.22
1400	28.60	117.54	26.36	91.18
1500	28.51	119.50	26.51	92.99
1600	28.46	121.34	26.63	94.71
1700	28.45	123.07	26.74	96.33
1800	28.48	124.70	26.84	97.86

По данным справочника [5] плотность жидкого свинца (в г·см⁻³) в зависимости от температуры (T, K) такова: 10.658 (623), 10.536 (723) 10.418 (823), 10.302 (923), 10.168 (1023) и 10.078 (1123).

**Марки и химический состав свинца в соответствии с ГОСТ 3778-98
(введен взамен ГОСТ 3778-77, Минск, 2001)**

Мар- ка	Химический состав, мас. %										
	Pb, не менее	Массовая доля примесей, не более									всего
		Ag	Cu	Zn	Bi	As	Sn	Sb	Fe	Mg, Ca и Na в сумме	
CO	99,992	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,004	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,008
ClC	99,99	0,001	0,001	0,001	0,005	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,01
Cl	99,985	0,001	0,001	0,001	0,006	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,002	0,015
C2C	99,97	0,002	0,001	0,001	0,02	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,03
C2	99,95	0,002	0,001	0,001	0,03	0,002	0,002	0,005	0,002	0,010	0,05
C3	99,90	0,002	0,002	0,001	0,06	0,003	0,002	0,005	0,005	0,020	0,10
C3C	99,50	0,01	0,09	0,07	0,15	0,05	0,01	0,20	0,01	—	0,50

В работе [52] получены новые данные о плотности свинца в твердом и жидком состояниях в интервале температур 273–1800 К. Авторы использовали метод проникающего γ -излучения, применяли свинец высокой чистоты (сумма примесей меньше 0,01%), измерения выполнялись с высокой степенью надежности. Получены следующие значения плотности (d , кг·м³):

T, K	d	T, K	d
273,15	11273.3	1000	10157.4
300	11250.7	1100	10036.2
400	11166.4	1200	9915.0
500	11082.0	1300	9793.7
600	10997.7	1400	9672.5
600.51	10997.3	1500	9551.3
600.51	10641.7	1600	9430.1
700	10521.1	1700	9308.9
800	10349.8	1800	9187.6

Свинец из рудного сырья преимущественно получают пирометаллургическим способом, плавкой в электропечах или в шахтных печах, его рафинирование осуществляется с помощью последовательной цепи пирометаллургических операций [53]. Свинец относится к числу металлов, многократно используемых в технологической практике. В настоящее время свыше 50% свинца в мире выплавляется из вторичного сырья, главным образом, путем переработки свинцовых аккумуляторов. Анализ современного состояния технологических решений в этой области рассмотрен в работах [54, 55]. В таблице 2.8 указаны марки и химический состав свинца, выплавляемого на российских предприятиях. Для ряда современных отраслей техники необходим свинец особо высокой степени чистоты. Методы его получения обсуждены в монографии [56], работах [57, 58]. Заключительной стадией очистки свинца при производстве полупроводниковых материалов является зонная плавка [59].

3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЛИТИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ IV А ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

3.1. СИСТЕМА ЛИТИЙ-УГЛЕРОД

В связи с тем, что в настоящее время углеродсодержащие материалы (графит различного приготовления) используются в качестве анодов в литий-ионных аккумуляторах, изучению системы Li–C, процессу внедрения лития в графит, образующимся соединениям внедрения уделяется очень большое внимание, число исследований очень велико. В рамках небольшой монографии кратко рассмотрим в исторической последовательности главным образом обобщающие работы в этой области.

По данным справочника Шанка [60] в системе Li–C образуется только одно стабильное соединение Li_2C_2 без видимой области гомогенности. По первоначальным данным образцы Li_2C_2 , изученные после закалки с различных температур отжига имели одну и ту же кристаллическую структуру — примитивную моноклинную решетку. В более позднем справочном руководстве [61] указывается, что наряду с термодинамически стабильным соединением Li_2C_2 образуется ряд слоистых соединений лития с графитом. Из их числа наиболее подробно изучено соединение LiC_6 . Как и другие слоистые соединения щелочных металлов с графитом, соединение LiC_6 имеет большую анизотропию свойств.

Реакции внедрения лития в решетку графита обратимы. Прямая реакция между литием и графитом высокой чистоты ведет к образованию LiC_6 (латунного цвета), LiC_{12} (медного цвета), LiC_{16} (стального цвета). В реакциях с органическими соединениями возможно образование соединений LiC_{16} , LiC_{40} [27]. В монографии [17] упоминается о получении соединений лития с графитом при его катодной поляризации в расплаве LiCl-KCl .

Первое обобщение имеющихся в литературе сведений о фазовой диаграмме системы Li–C, структуре образующихся соединений, термодинамических свойствах соединения Li_2C_2 содержится в обзоре Окамото [62]. На приводимой фазовой диаграмме указаны стабильное соединение Li_2C_2 возможно существующее в двух кристаллических модификациях (α и β , β -форма — высокотемпературная модификация, $\alpha \rightarrow \beta$ превращение, вероятно, около 1100 К), отмечается

также образование в богатой углеродом части системы целого ряда слоистых соединений. Эвтектика со стороны лития практически вырождена. При построении кривой ликвидуса в богатой литием части системы $\text{Li} + \text{Li}_2\text{C}_2$ принималась во внимание работа [63], в которой система $\text{Li}-\text{C}$ изучалась методами термического и рентгеноструктурного анализа. По данным обзора [62] каких-либо твердых растворов на основе углерода (графита) не образуется. Температура сублимации графита оценивается в 4099 К.

В значительно более позднем обзоре Сангстера [64] приводимая фазовая диаграмма (рис. 3.1.) охватывает область составов $0.40 \leq x_{\text{Li}} \leq 1.0$, включает только соединение Li_2C_2 , часть кривой ликвидуса ($0.85 \leq x_{\text{Li}} \leq 1.0$) и практически вырожденную эвтектику, содержащую свыше 99 ат.% лития. Отмечается, что литий с углеродом образуют:

- простые соединения Li_xC_y ;
- соединения внедрения;
- соединения литий-фуллерен.

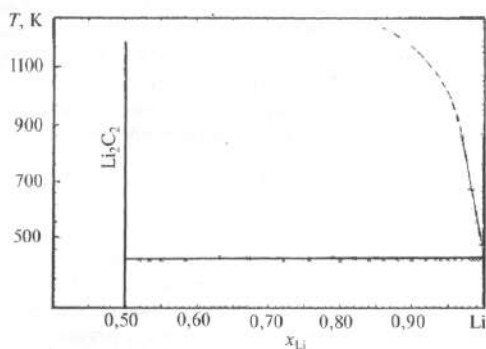


Рис. 3.1

Фазовая диаграмма системы литий-углерод по данным [64]

Из числа простых соединений лития с углеродом в обзоре [64] упоминаются, исключая Li_2C_2 , ряд других Li_4C_2 , Li_4C_3 , Li_4C_4 , которые могут быть синтезированы только при высоких температурах (выше 1000 К) и не относятся к числу стабильных.

Структура и фазовые превращения Li_2C_2 подробно изучены в работе [65]. Было показано, что карбид лития имеет не моноклинную, а ромбоэдрическую структуру. Ее наличие было подтверждено в последующем исследовании структуры Li_2C_2 [66]. Было также показано,

что около 770 К наблюдается обратимый фазовый переход в кубическую структуру.

Продукты внедрения лития в графит имеют целый ряд названий — синонимов: «lamellar», «layered», «interstitial», «insertion», «intercalation» compounds. В отечественной литературе большой обзор, посвященный слоистым соединениям графита со щелочными металлами [67], к сожалению, о внедрении лития содержит минимальные сведения. Авторы обзора отмечают, что первые удачные попытки синтеза слоистых соединений лития с графитом относятся к 1965 г. Было показано, что в зависимости от условий взаимодействия графита с парами лития образуются слоистые соединения состава LiC_6 , LiC_{12} , LiC_{18} , которые содержат примеси карбида лития и других слоистых соединений. Эти данные нашли подтверждение в работе [68], кроме того, были синтезированы соединения LiC_{36} и LiC_{72} . Таким образом, было установлено, что непосредственной реакцией графита с парами лития может быть получен весь ряд соединений лития с графитом — от LiC_6 до LiC_{72} . Была также показана возможность получения слоистых соединений щелочных металлов, включая литий, путем действия на графит растворов соответствующего щелочного металла в аммиаке, метиламине, пиридине [67].

Подробные сведения о слоистых соединениях лития с графитом суммированы в монографии [18]. Литий внедряется во все виды углеродных матриц, включая слабографитизирующиеся и неграфитизирующиеся. Это может быть связано с относительно малым радиусом атомов лития.

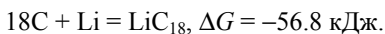
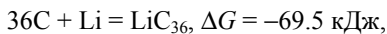
Представляет интерес метод внедрения щелочных металлов в углеродные материалы с помощью высокого давления [69]. Реакции внедрения щелочных металлов проводились в интервале давлений 2.0–8.0 ГПа в камере высокого давления с одновременной регистрацией происходящих процессов методом дифференциально-термического анализа. В системе графит-литий слабый экзотермический эффект реакции внедрения наблюдался при 433–453 К (ниже т. пл. лития). При дальнейшем нагревании отчетливо фиксировались эндотермический эффект плавления лития и, сразу же, — экзотермический эффект реакции внедрения. После плавления металла реакция завершалась за 2–5 мин.

Метод получения соединений внедрения щелочных металлов с использованием высоких давлений был применен в работах [70, 71] при получении фуллеридов лития. Синтезировались соединения Li_xC_{60} ($1 \leq x \leq 28$).

Измерения энтальпии образования соединения Li_2C_2 суммированы в обзоре [64]. Одно из первых определений этой величины выполнено методом атомно-абсорбционной спектроскопии, $\Delta H_{298}^\circ = 65.3 \pm 7.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [72]. Дальнейшие исследования (1981–1993 гг.) выполнялись с использованием ячейки Кнудсена, получены следующие значения стандартной энтальпии образования: -50.5 , -67.7 , $-68.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [64]. Калориметрические измерения дают величину $-59.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [64].

Для соединения Li_4C путем сочетания ячейки Кнудсена с масс-спектрометром получена величина ΔH_{298}° , равная $-239.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [64].

В электрохимической ячейке с графитовым катодом и электролитом полиэтиленоксид — LiClO_4 [73], были получены следующие величины изменения энергии Гиббса три температуре 333 К:

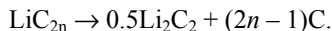


В связи с образованием в анодных материалах литий-ионного аккумулятора соединений внедрения общей формулой Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 6$) с помощью электрохимических и дифракционных измерений изучена соответствующая часть фазовой диаграммы $\text{Li}-\text{C}$ в интервале температур 273–343 К. Отмеченные авторами небольшие отличия от более ранних исследований приняты во внимание в обзоре [74].

В работах [75, 76] методом дифференциально-термического анализа и калориметрии изучены соединения LiC_6 , LiC_{12} и карбид лития LiC_2 . Методы исследования ранее были описаны [77]. С помощью прямого калориметрического метода были определены энтальпии образования LiC_6 и LiC_{12} при 475 К. Получены следующие величины $(-13.9 \pm 1.2) \text{ кДж} \cdot (\text{моль Li})^{-1}$ и $(-24.8 \pm 1.0) \text{ кДж} \cdot (\text{моль Li})^{-1}$ соответственно. Определены энтальпии и температуры фазовых переходов LiC_6 ($T = 711 \pm 5 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{пер}} = 1.1 \pm 0.3 \text{ кДж} \cdot (\text{моль Li})^{-1}$) и LiC_{12} ($T = 472 \pm 5 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{пер}} = 1.45 \pm 0.20 \text{ кДж} \cdot (\text{моль Li})^{-1}$).

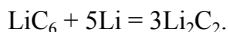
В работах [75, 76] было установлено, что Li_2C_2 имеет один фазовый переход при температуре $725 \pm 5 \text{ К}$, энтальпия перехода составляет $5.56 \pm 0.09 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В работе [76] в широком интервале температур рассмотрены переходы соединений внедрения в карбид лития при нагревании. Схематически суммарный процесс образования Li_2C_2 при разложении индивидуальных соединений внедрения описывается уравнением:



Количественный анализ продуктов термолитиза для соединений LiC_6 и LiC_{12} показал, что литий практически полностью удаляется из графитовой матрицы в виде карбида лития.

В интервале температур 293–750 К по данным работы [76] на кривых ДТА смеси $\text{LiC}_6 + \text{Li}$ наблюдались эндоэффекты плавления лития и фазового перехода соединения LiC_6 . При 700 К начинался большой экзоэффект. Процесс можно представить в следующем виде



Авторами отмечается, что образование карбида лития из индивидуальных соединений внедрения происходит при более высоких температурах (выше 1000 К) по сравнению со смесью $\text{LiC}_6 + \text{Li}$ (T выше 700 К).

В работе [78] определена зависимость от температуры изобарной теплоемкости трех соединений внедрения: LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{18} в области температур от 153 до 713 К. Экспериментальные данные представлены в виде полиномиальных зависимостей вида

$$C_p = \sum_{i=0}^{i=3} A_i \cdot T^i.$$

Экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с расчетными по правилу Неймана — Коппа. На основании полученных значений C_p для интервала температур 153–713 К рассчитано изменение энтропии для исходных компонентов и изученных соединений (ΔS в Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

Соединение	$\Delta S^{\text{эксп}}$	$\Delta S^{\text{адд}}$
LiC_6	126.3 ± 5	136.0 ± 7
LiC_{12}	228.6 ± 5	227.2 ± 1.3
LiC_{18}	325.8 ± 5	318.4 ± 1.9

Различие в величинах изменения энтропии, рассчитанной по правилу аддитивности и вычисленной из экспериментальных данных для соединений LiC_6 и LiC_{18} , авторы объясняют особенностями строения этих соединений.

Обширные исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы $\text{Li}-\text{C}$ суммированы в работе [79]. Экспериментальная часть ее включает изучение системы $\text{Li}-\text{C}$ с помощью рентгенодифракционного метода и сканирующей калориметрии. К обсуждению результатов привлекается значительное число исследований в этой области. Авторы подтверждают, что единственным стабильным соединением в системе $\text{Li}-\text{C}$ является Li_2C_2 , существующее в двух мо-

дификациях (α и β). Температура перехода составляет 725 ± 5 К, α -фаза имеет орторомбическую структуру, β -фаза — кубическую. При содержании углерода в системе Li–C свыше 85% образуется целый ряд соединений внедрения. В работе [79] представлена фазовая диаграмма системы Li–C, включая газовую фазу (рис. 3.2), рассчитанная из имеющихся к настоящему времени термодинамических данных по методу CALPHAD (по названию журнала, где основы метода изложены). Соединения внедрения не включены в фазовую диаграмму. При расчетах принимались следующие значения термодинамических функций $\text{Li}_{0.5}\text{C}_{0.5}$: $\Delta H_{298}^\circ = -16.3$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{298}^\circ = -11.0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Энтальпия $\alpha \rightarrow \beta$ перехода при 725 К принимается равной 8.35 кДж·моль⁻¹.

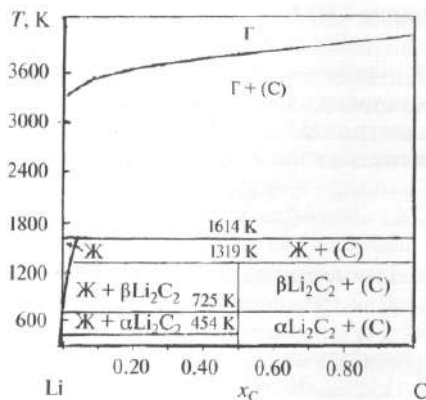


Рис. 3.2

Фазовая диаграмма системы литий-углерод, рассчитанная из термодинамических данных, при давлении 1 бар [79]

На рисунке 3.3 в укрупненном виде представлена богатая литием часть фазовой диаграммы системы Li–C.

Стабильная фазовая диаграмма системы Li–C по данным работы [79] (рис. 3.2, 3.3) существенно отличается от фазовых диаграмм представленных в обзорах Окамото [62] и Сангстера [64] (рис. 3.1).

По полученным в работе [79] данным единственное стабильное соединение Li_2C_2 , имеющее низкотемпературную (α - Li_2C_2) и высокотемпературную (β - Li_2C_2) модификации, плавится с разложением при температуре 1319 К. Температура $\alpha \rightarrow \beta$ превращения равна 725 К.

В работе [79] обсуждается растворимость углерода в жидком литии и влияние на нее содержания азота в жидкой фазе.

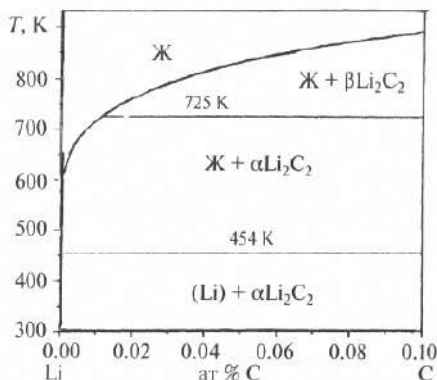
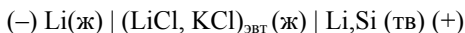


Рис. 3.3

Богатая литием часть фазовой диаграммы литий-углерод

3.2. СИСТЕМА ЛИТИЙ-КРЕМНИЙ

Сведения о первых исследованиях диаграммы состояния системы Li-Si, выполненных преимущественно методом термического анализа, содержатся в работах [80, 81]. По их данным в системе образуются только два соединения — Li_2Si , плавящееся конгруэнтно, и Li_4Si , которое плавится с разложением. Однако в последующих исследованиях в число и состав образующихся соединений были внесены существенные изменения. В работе [82] в интервале температур 650–725 К измерялась ЭДС цепи:



На основании данных о зависимости величины ЭДС цепи от состава сплава, формы разрядных кривых (плотность тока $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), дифракционных измерений было установлено образование следующих соединений: $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$, Li_2Si . В более позднем кулонометрическом исследовании [83] с учетом появившихся к тому времени работ кристаллографического характера были приняты такие составы соединений: $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Изучению кристаллической структуры соединения $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ посвящена работа [84]. Положение кривой ликвидуса для очень разбавленных растворов кремния в жидком литии определено в работе [85] ($x_{\text{Si}} \leq 0.0165$):

$$\ln x_{\text{Si}} = 5.548 - \frac{6775}{T} \quad (500 \leq T \leq 700 \text{ K}).$$

Авторы [85] использовали методы рентгеноструктурного анализа и измерения электропроводимости. Исследование фазовой диаграммы системы Li–Si в интервале составов от 5 до 50 ат.% Si, выполненное методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) [86], позволило определить положение линии ликвидуса и подтвердило сведения о составе образующихся соединений. По данным этой работы в системе Li–Si имеются соединения $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ и $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, плавящиеся конгруэнтно, и соединения $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ и $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, плавящиеся с разложением.

Первое обобщение данных о фазовой диаграмме системы Li–Si было сделано Окамото в 1990 г. [87]. При построении фазовой диаграммы автор опирался, в основном, на данные работ [82, 86], а также на значительно более раннее исследование Обинаты с соавторами [88]. В работе [87] подтверждается образование плавящихся конгруэнтно соединений $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (т. пл. 995 K), $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ (т. пл. 1025 K) и соединений $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ и $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, плавящихся инконгруэнтно.

В обзоре [89], имеющем, в целом, термодинамическую направленность, указываются те же составы соединений, что и в работе [87]. То же самое относится к справочному руководству [90].

Позднее, в работе [91] было экспериментально показано, что в системе Li–Si существует фаза Цинтля LiSi, аналогичная фазам MeSi, образуемым другими щелочными металлами (Me = Na, K, Rb, Cs). Фаза LiSi была синтезирована при высоком давлении (40 кбар) и температуре 873 K. Различными методами было показано, что при соответствующих давлении и температуре LiSi является термодинамически стабильной фазой. При давлении 1 бар и температуре ниже 758 K соединение LiSi распадается на смесь $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ и 5Si. В работе [92] моносилицид лития (LiSi) также был синтезирован при высоких давлениях и температурах и подробно изучен методами ядерного магнитного резонанса ЯМР, рамановской спектроскопии, измерения электрических характеристик. На основании этих исследований Окамото в дополнительном обзоре [93] включил соединение LiSi в фазовую диаграмму системы Li–Si (рис. 3.4).

Большой вклад в изучение фазовой диаграммы системы Li–Si, в ее моделирование и расчет термодинамических свойств соединений лития с кремнием внесли исследования электрохимического поведения литий-кремниевого электрода в расплавленных средах. В работе [94] изучен разряд электрода, имеющего следующий состав (% по

массе): 60Li , 40Si (соответственно 86 ат.% Li и 14 ат.% Si) в расплавленной эвтектической смеси LiCl-KCl в интервале температур 633–673 К. На приводимой в работе [94] разрядной кривой при 673 К четко фиксируются четыре плато, исключая первое, которое соответствует потенциалу чистого лития, указывающие на наличие и границы двухфазных областей. По данным автора [94, в системе Li-Si образуются следующие соединения: Li_5Si , $\text{Li}_{4,1}\text{Si}$, $\text{Li}_{2,8}\text{Si}$ и Li_2Si . В работе также оценены термодинамические характеристики соединений, что будет далее рассмотрено.

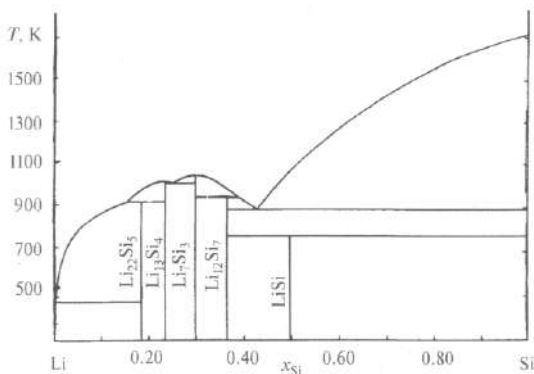


Рис. 3.4

Фазовая диаграмма системы литий-кремний по данным [93]

Почти одновременно в упоминавшейся выше работе [82] наряду с измерениями ЭДС цепи снимались зарядные и разрядные кривые для литий-кремнивого электрода. При медленном разряде четко фиксировалось наличие двухфазных областей (680 и 760 К). Электрод в расплаве LiCl-KCl ведет себя обратимо, и полученные значения потенциалов плато могут быть использованы для термодинамических расчетов. Теми же авторами [95] выполнено обширное исследование поведения электродов из сплавов системы Li-Si различного состава (Li_2Si , $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) при снятии разрядно-зарядных кривых в расплавленных электролитах LiCl-KCl , LiF-LiCl-KCl , LiF-LiCl-LiBr в интервале температур 673–753 К. Плотность тока лежала в пределах от 20 до $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Авторами сделан ряд выводов о влиянии состава электрода, природы электролита, плотности тока на степень использования лития. В частности, отмечается, что при плотности тока менее $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ во всех случаях наблюдается только омическая поляризация [96].

В работе [97] измерялась ЭДС цепи:



в интервале температур 703–803 К, содержание лития в сплаве лежало в пределах $0.478 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.835$. Все операции по изготовлению электродов методом прямого сплавления, подготовке электролита, сборке ячейки, измерениям ЭДС проводились в специальной камере в атмосфере аргона высокой чистоты. Кроме того, в работе [97] снималась разрядная кривая (рис. 3.5). При снятии зависимостей $E = f(T)$ использовались литые электроды из сплава Li–Si, при снятии разрядной кривой электроды были прессованными. Ряд упомянутых выше электрохимических исследований позволяет для принятых в настоящее время составов соединений, образующихся в системе Li–Si, рассчитать соответствующие парциальные и интегральные термодинамические характеристики. Все электрохимические исследования, пригодные для оценки термодинамических свойств соединений, производились с применением расплавленных электролитов в равновесных условиях или при минимальном разрядном токе. В связи с этим рассмотрим имеющиеся сведения о взаимодействии лития с солевыми расплавами. При экспериментальных исследованиях преимущественно применялась эвтектическая смесь LiCl–KCl (т. пл. 627 К), реже использовались трехкомпонентные системы: LiCl–KCl–CsCl, LiF–LiCl–LiBr.

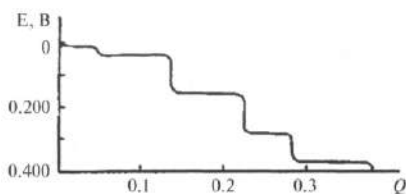


Рис. 3.5

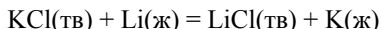
Разрядная кривая Li-Si электрода по данным работы [97]:

в исходном сплаве $x_{\text{Li}} = 0.820$, температура 723 К, плотность тока $1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, электролит LiF–LiCl–KCl, E — потенциал Li–Si электрода относительно литиевого электрода сравнения, Q — количество электричества, А·ч.

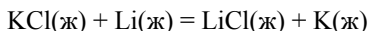
Литий обладает относительно низкой растворимостью в расплавленных солях [98, 99]. По данным Накадзимы с соавторами [100] растворимость лития в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl при 723 К равна 0.082 ± 0.002 мол.%. При этом растворенный литий существенно не влияет на величину и характер проводимости солевого расплава [99]. Обменная реакция между литием и ионами калия

в расплаве LiCl–KCl в интервале температур 673–873 К в заметной степени не протекает. Этому способствует обширная область рас-слоения в жидком состоянии в системе Li–K.

По данным работы [101] для равновесия:



величина константы равновесия равна: 0.039 (673 К), 0.055 (723 К), 0.073 (773 К), 0.095 (823 К). Соответственно парциальное давление паров калия в этом интервале температур изменяется в пределах от 0.191 до 7.146 мм рт. ст. В работе [102] при расчете величины кон-станты равновесия принималось во внимание расплавленное и пере-охлажденное состояние солей. Для равновесия



получены следующие результаты:

<i>T</i> , К	ΔG_T° , кДж	$K_{\text{равн}}$
673	15.1 ± 1.5	0.07 ± 0.02
723	14.3 ± 1.6	0.09 ± 0.02
773	13.6 ± 1.6	0.12 ± 0.03
823	12.5 ± 1.6	0.15 ± 0.03

Из приведенных данных видно, что обменный процесс между расплавленным литием и хлоридом калия, входящим в состав электролита, в заметной степени не протекает. Тем не менее степень взаимодействия электродов с электролитом зависит от температуры и может в некоторой степени влиять на величину температурного ко-эффициента ЭДС. Во всех случаях при использовании метода ЭДС точность определения изменения энтропии оказывается ниже точно-сти определения величины изменения энергии Гиббса.

Рассмотрим результаты расчета термодинамических характери-стик соединений, образующихся в системе Li–Si по данным работ [82, 83, 94, 97]. Как видно из фазовой диаграммы системы Li–Si (рис. 3.4), можно выделить (без учета соединения LiSi, устойчивого лишь при высоких давлениях) при температуре ниже 773 К пять двухфазных областей:

- (Li, Si)(ж) + Li₂₂Si₅;
- Li₂₂Si₅ + Li₁₃Si₄;
- Li₁₃Si₄ + Li₁₄Si₆;
- Li₁₄Si₆ + Li₁₂Si₇;
- Li₁₂Si₇ + Si(тв).

В каждой из этих областей величина ЭДС цепи не зависит от со-става и парциальные молярные энергия Гиббса, энтропия и энтальпия

каждого из компонентов сохраняют постоянные значения. Обработка экспериментальных данных для систем подобного типа подробно рассмотрена в монографии [103]. В случае образования в системе промежуточных фаз без видимой области гомогенности, как это наблюдается в системе Li–Si, интегральные термодинамические характеристики этих фаз могут быть рассчитаны для каждой из фаз непосредственно из величины ЭДС и ее температурного коэффициента, минуя расчет парциальных молярных величин с интегрированием уравнения Гиббса — Дюгема. Данные работ [82, 94, 97] с учетом составов соединений, установленных в последние годы [83, 86], обсуждаются Демидовым с соавторами [104]. В таблице 3.1 включены значения изменения энергии Гиббса (ΔG_T°) при образовании соединений из чистых компонентов для лития в жидком состоянии и кремния в твердом состоянии по данным ряда работ.

В таблицу 3.1, помимо работ [82, 94, 97], включены результаты работы [83], в которой система Li–Si исследовалась методом кулонометрического титрования, электролитом служила расплавленная эвтектика LiCl–KCl. Результаты определения величины ΔG_T° во всех четырех работах достаточно близки между собой, различия в температурах исследования не велики. На рисунке 3.6 приведена зависимость величины изменения энергии Гиббса от состава по данным работы [97]. Экстремальная величина ΔG_T° , хотя и не очень четко выражена, но все же соответствует соединению $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, обладающему более высокой температурой плавления. Из изложенного видно, что электрохимические методы (измерение ЭДС концентрационных цепей, снятие разрядных кривых, кулонометрическое титрование) приводят к хорошо согласующимся величинам изменения энергии Гиббса при сплавообразовании.

Таблица 3.1

**Величины интегральной молярной энергии Гиббса
для соединений системы литий–кремний**

Соединение	ΔG_T° , кДж·моль ⁻¹			
	[82], 700 К	[94], 673 К	[97], 723 К	[83], 688 К
$\text{Li}_{0.815}\text{Si}_{0.185}$	–16.66	–16.97	–16.49	–16.48
$\text{Li}_{0.765}\text{Si}_{0.235}$	–19.98	–20.32	–20.07	–20.24
$\text{Li}_{0.700}\text{Si}_{0.300}$	–21.39	–21.71	–21.50	–21.60
$\text{Li}_{0.632}\text{Si}_{0.368}$	–20.09	–20.48	–20.30	–20.21

Близкие значения потенциалов двухфазных областей в системе Li–Si могут быть также получены при катодной поляризации кремния

в расплавленной солевой смеси при применении импульсного гальваностатического метода. Теория метода изложена в монографии [103]. Как показано в работе [104], образование сплава лития с кремнием при катодной поляризации кремния в расплавленной смеси LiF–LiCl–KCl при 723 К начинается при потенциале 0.323 ± 0.003 В относительно литиевого электрода сравнения (рис. 3.7). При этом на поверхности электрода образуется интерметаллическое соединение $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ и возникает двухфазная область $\text{Si} + \text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Как только вся поверхность кремния покрывается этим соединением, потенциал смещается до величины 0.277 ± 0.002 В. При этом потенциале в равновесии находятся фазы $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ и $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$. С увеличением плотности поляризующего тока потенциал электрода скачкообразно изменяется, принимая значения 0.155 ± 0.003 , 0.034 ± 0.002 , 0.005 ± 0.001 , что связано с формированием на поверхности электрода соответствующих двухфазных областей [104].

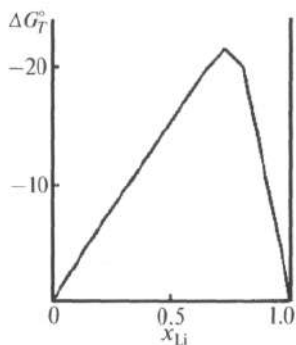


Рис. 3.6

Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса образования сплавов в системе Li–Si, ΔG_T^o , кДж·(моль сплава $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x})^{-1}$ при 723 К по данным работы [97]

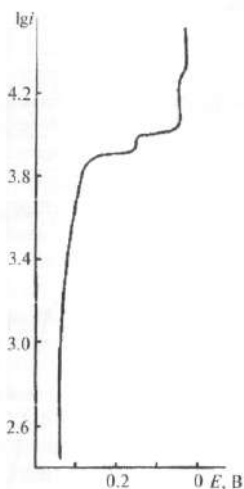


Рис. 3.7

Поляризация кремниевого электрода (катода) в расплаве LiF–LiCl–KCl при 723 К в импульсном гальваностатическом режиме по данным работы [104]

В уже упоминавшейся работе [89] на основании имеющихся экспериментальных данных [83, 104] в двух вариантах выполнена оп-

тимизация фазовой диаграммы системы Li–Si, представленной в работе [24]. Каких-либо различий принципиального характера оптимизированные фазовые диаграммы и представленная в работе Окамото [87] не имеют.

Как уже выше отмечалось, меньшая сходимость результатов получается при определении электрохимическими методами изменения энтропии. Одна из причин этого связана с малым интервалом температур при исследованиях — во всех рассмотренных работах он не превышал 100 градусов. В таблице 3.2 сопоставлены результаты определения энтропии образования для соединений, имеющих в системе Li–Si.

Таблица 3.2

Величины интегральной молярной энтропии образования соединений в системе литий-кремний по данным электрохимических исследований

Соединение	ΔS_f° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
	[82]	[94]	[97]
Li _{0,815} Si _{0,185}	–11.93	–10.77	–13.29
Li _{0,765} Si _{0,235}	–11.16	–10.19	–12.12
Li _{0,700} Si _{0,300}	–9.56	–8.34	–9.45
Li _{0,632} Si _{0,368}	–8.73	–8.50	–8.71

В работе [105] экспериментально определена теплоемкость силицидов лития в широком интервале температур (от 2 до 873 K). В зависимости от интервала температур (2–300 K, 283–353 K, 303–873 K) применялись калориметры трех различных конструкций производства США и Франции. Исследовались следующие соединения: Li₂₂Si₅ (Li_{2,1}Si₅), Li₁₃Si₄, Li₇Si₃ и Li₁₂Si₇. Авторы отмечают, что относительно состава наиболее богатого литием силицида до сих пор нет единого мнения [83, 106–108], однако различие в содержании лития (Li_{0,815}Si_{0,185} и Li_{0,808}Si_{0,192}) не очень велико и структурные параметры близки. В работе [105] предпочтение отдано соединению Li₂₂Si₅.

Силициды лития синтезировались путем смешения компонентов в стехиометрических количествах в атмосфере аргона. Сплавы подвергались химическому анализу и рентгеноструктурному исследованию. Все результаты измерений теплоемкости представлены в табличной форме, а также для отдельных интервалов температур приводятся в виде полиномиальных зависимостей. Для ряда температур значения теплоемкости для чистых компонентов и соединений лития с кремнием приведены в таблице 3.3.

На основании зависимостей $C_p = f(T)$ в работе [105] рассчитаны значения стандартной энтропии, а также энтропии образования соединений в системе Li–Si при 298.15 и 690 К (табл. 3.4).

Таблица 3.3

Значение теплоемкости C_p лития, кремния и их соединений*

T, К	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ элемента или соединения Li _x Si _{1-x}					
	Li**	Si	Li _{0.815} Si _{0.185}	Li _{0.765} Si _{0.235}	Li _{0.700} Si _{0.300}	Li _{0.632} Si _{0.368}
298.15	24.62	20.00	22.19	22.13	22.32	22.34
300	24.67	20.06	22.25	22.19	22.37	22.40
400	27.61	22.14	24.58	24.41	24.80	24.96
500	30.13	23.33	26.63	26.16	26.38	27.08
600	29.54	24.16	28.57	27.65	27.41	28.84
700	28.99	24.81	30.65	29.10	28.23	30.37
800	28.94	25.36	36.54	30.72	29.25	31.75
900	28.89	25.86	—	—	—	—

Примечания. * — теплоемкость элементов приводится по данным справочника [2], теплоемкость соединений — по данным работы [105]. ** — температура плавления лития 453.2 К ($\Delta H_{пл} = 3.00$ кДж·моль⁻¹), выше ее величины теплоемкости приведены для лития в жидком состоянии.

Таблица 3.4

Стандартная энтропия силицидов лития и изменения энтропии при их образовании из чистых компонентов при 298.15 и 690 К по данным работы [105]

Соединение Li _x Si _{1-x}	S_{298}°	ΔS_{298}°	ΔS_{690}°
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
Li _{0.815} Si _{0.185}	22.02 ± 0.18	-5.20 ± 0.04	-6.44
Li _{0.765} Si _{0.235}	22.39 ± 0.09	-4.31 ± 0.02	-5.71
Li _{0.700} Si _{0.300}	22.54 ± 0.14	-3.49 ± 0.03	-4.48
Li _{0.632} Si _{0.368}	22.27 ± 0.10	-3.06 ± 0.01	-3.17

Как видно из сопоставления таблиц 3.2 и 3.4, значения энтропии образования соединений лития с кремнием, полученные в ряде работ электрохимическими методами, и аналогичные величины, рассчитанные из измерений теплоемкости [105], существенно различаются. Прежде чем делать какие-либо выводы, рассмотрим величины энтальпий образования соединений, полученные в работах [107] и [108] с помощью прямых калориметрических измерений.

Польские исследователи [107] определили величину энтальпии образования соединений Li₁₃Si₄, Li₇Si₃ и Li₁₂Si₇ при комнатной температуре методом калориметрии растворения. Сплавы лития с кремнием готовились в атмосфере аргона высокой чистоты, для контроля подвергались рентгенодифракционному анализу, величины параметров кристалличе-

ской решетки совпадали с имеющимися в литературе сведениями. В качестве растворителя служила уксусная кислота. В работе [108] аналогичным методом определена энтальпия образования соединения $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. В таблице 3.5 сопоставлены величины энтальпии образования соединений $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}$, полученные экспериментально в работах [107, 108] и вычисленные из электрохимических измерений.

Таблица 3.5

**Энтальпия образования силицидов лития
по данным электрохимических [82, 94, 97]
и калориметрических [107, 108] исследований***

Соединение $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}$	ΔH , кДж·моль ⁻¹ по данным:				
	[82]	[94]	[97]	[107]	[108]
$\text{Li}_{0.815}\text{Si}_{0.185}$	-25.0	-24.2	-26.1	—	-24.4 ± 3.0
$\text{Li}_{0.765}\text{Si}_{0.235}$	-27.8	-27.2	-28.8	-30.4 ± 0.8	—
$\text{Li}_{0.700}\text{Si}_{0.300}$	-28.1	-27.3	-28.3	-29.4 ± 1.0	—
$\text{Li}_{0.632}\text{Si}_{0.368}$	-26.2	-26.3	-26.6	-25.6 ± 1.9	—

Примечание. * — данные работ [82, 94, 97] относятся к интервалу температур 653–753 К, данные [107, 108] получены при 298 К.

Результаты калориметрических исследований, несмотря на различие в температурах, достаточно близки к величинам энтальпии образования, рассчитанным из электрохимических измерений.

Выполненный нами анализ имеющихся в справочной литературе данных по теплоемкости силицидов различных металлов показал, что отклонения экспериментально определенных значений C_p от правила аддитивности (метод приближенного расчета C_p Неймана — Коппа) лежат в пределах $\pm 5\%$ [6]. В сходных по структуре силицидах наблюдаются определенные закономерности в характере отклонений C_p от аддитивных значений. Для интерметаллических соединений, включая также силициды, бориды, карбиды, не характерно влияние температуры на знак отклонений от аддитивных значений. Приводимые в таблице 3.6 результаты расчетов дают основания сомневаться в надежности определения теплоемкости силицидов в работе [105] при высоких температурах (600–800 К).

В работе Ванга с соавторами [109] на основании критического анализа всей совокупности экспериментальных данных, относящихся к определению термодинамических свойств силицидов лития, для различных интервалов температур, получены зависимости $\Delta G_T^\circ = f(T)$.

В таблице 3.7 сопоставлены значения ΔG_T° по данным электрохимических исследований и вычисленные из полиномиальных зави-

симостей, рекомендуемых в работе [109]. Расхождения лежат в пределах от 3,5 до 7,6%.

Таблица 3.6

**Расчет теплоемкости силицидов по правилу аддитивности
(метод Неймана — Коппа)***

T, К	Соединение			
	Li _{0,815} Si _{0,185}	Li _{0,765} Si _{0,235}	Li _{0,700} Si _{0,300}	Li _{0,632} Si _{0,368}
298.15	23.765	23.534	23.234	22.920
	1.575	1.404	0.914	0.580
	7.10%	6.34%	4.09%	2.60%
600	28.545	28.275	27.926	27.560
	−0.025	0.626	0.516	−1.280
	−0.09%	2.26%	1.88%	−4.44%
700	28.217	28.008	27.736	27.452
	−2.443	−1.092	−0.494	−2.918
	−7.94%	−3.75%	−1.75%	−9.61%
800	28.278	28.099	27.866	27.623
	−8.262	−2.621	−1.384	−4.127
	−22.6%	−8.53%	−4.73%	−13.0%

Примечание. * — верхняя строка — теплоемкость C_p , рассчитанная по правилу аддитивности, вторая строка — разность $C_p(\text{адд.}) - C_p(\text{эксп.})$, третья строка — % отклонения экспериментальной величины C_p от аддитивных значений.

Таблица 3.7

Сопоставление величин энергии Гиббса силицидов лития по данным электрохимических исследований и рекомендуемых в результате термодинамического моделирования в работе [109]*

Соединение Li _x Si _{1-x}	ΔG_T° , кДж·моль ^{−1}								
	673 К			700 К			723 К		
	[94]	[109]	Δ , %	[82]	[109]	Δ , %	[97]	[109]	Δ , %
Li _{0,815} Si _{0,185}	−16.97	−18.14	6.4	−16.66	−17.97	7.3	−16.49	−17.84	7.6
Li _{0,765} Si _{0,235}	−20.32	−21.43	5.2	−19.98	−21.23	5.9	−20.07	−21.06	4.7
Li _{0,700} Si _{0,300}	−21.71	−22.68	4.3	−21.39	−22.56	5.2	−21.50	−22.45	4.2
Li _{0,632} Si _{0,368}	−20.48	−21.22	3.5	−20.09	−21.13	4.9	−20.30	−21.05	3.6

Примечание. * — Δ — расхождение между результатами электрохимических исследований и работой [109], выраженное в процентах.

Имеются лишь весьма ограниченные сведения о термодинамических и других свойствах жидких сплавов системы Li–Si. В недавно опубликованной работе [110] методом ЭДС в интервале температур (880–1020 К) определена активность лития в жидких сплавах с кремнием четырех составов. При 973 К результаты исследования таковы:

x_{Li}	$\Delta G_{\text{Li}}^{\text{нб}},$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	a_{Li}	γ_{Li}
0.57	-28.949	0.016	0.028
0.61	-23.559	0.033	0.054
0.815	-19.950	0.069	0.085
0.85	-3.164	0.575	0.677

Электролитом служила расплавленная эвтектическая смесь LiCl–LiF. Электрод сравнения — двухфазный сплав лития с висмутом. Ранее термодинамические свойства системы Li–Bi дополнительно изучены методом ЭДС в той же лаборатории [111]. Как видно из приведенных данных, в системе Li–Si в жидком состоянии наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. Полученные в работе [11] значения активности лития при $x_{\text{Li}} = 0.57$ и $x_{\text{Li}} = 0.61$ хорошо согласуются с величинами, рассчитанными из модельных представлений, развитых в работах [83] и [89]. Хуже согласие для двух других составов. При $x_{\text{Li}} = 0.815$ экспериментальный результат ($a_{\text{Li}} = 0.069$) значительно ниже расчетного ($a_{\text{Li}} = 0.298$).

Расчеты активности кремния вдоль линии ликвидуса, выполненные в работе [112], сколько-нибудь надежной информации не содержат.

Имеются сведения об электрической проводимости жидких сплавов системы Li–Si [113], о структуре соединения $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ в жидком состоянии [114].

3.3. СИСТЕМА ЛИТИЙ-ГЕРМАНИЙ

Фазовая диаграмма системы литий-германий, представленная в современной справочной литературе, требует дальнейших уточнений. В обобщенном виде результаты исследований, по состоянию на 1990 г., содержатся в работе Сангстера и Пелтона [115]. Отмечаются образование плавящегося конгруэнтно соединения Li_9Ge_4 (т. пл. не указывается), плавящегося инконгруэнтно соединения LiGe и целого ряда других соединений в богатой литием части системы, которые также плавятся инконгруэнтно (рис. 3.8a). Авторами кратко рассмотрено большое число соединений, которые по тем или иным данным образуются в системе литий-германий: $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$, LiGe, $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$, Li_9Ge_4 , $\text{Li}_{16}\text{Ge}_5$, Li_7Ge_2 , $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_5$.

Методами термического анализа и микроструктуры система Li–Ge изучена в работе [116]. Система исследовалась в пределах $0 \leq x_{\text{Ge}} \leq 0.045$ и $0.42 \leq x_{\text{Ge}} \leq 1.0$. В интервале составов $0.045 \leq x_{\text{Ge}} \leq 0.42$ авторам не удалось подобрать материала для тиглей, инертного по отношению

к сплавам. По данным работы [116], в системе образуется, вероятно, плавящееся конгруэнтно соединение Li_3Ge (т. пл. около 1070 К) и плавящееся с разложением соединение Li_4Ge . Установлено наличие двух эвтектических смесей: $x_{\text{Li}} = 0.50$, $T = 801$ К и $x_{\text{Li}} = 0.98$, $T = 457$ К. Более надежные сведения о фазовой диаграмме системы Li-Ge в богатой литием области составов получены в работах [117, 118]. Так по данным [117], растворимость германия в жидком литии ($0.0 \leq x_{\text{Ge}} \leq 0.0872$) описывается уравнением:

$$\ln x_{\text{Ge}} = 5.459 - \frac{6630}{T} \quad (530 \leq T \leq 715 \text{ К}).$$

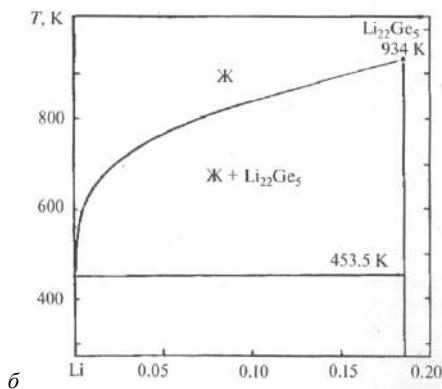
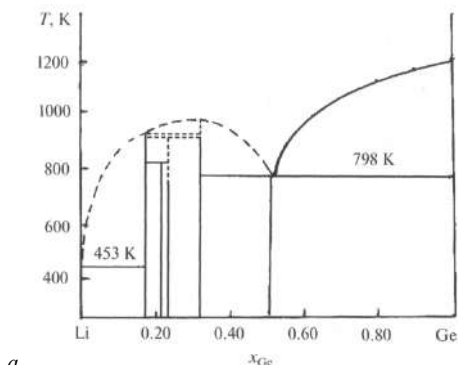


Рис. 3.8

Фазовые равновесия в системе литий-германий:

a — диаграмма состояния по данным [115]; *б* — богатая литием часть фазовой диаграммы по данным работы [117].

В этой же работе было показано, что соединение $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ плавится при температуре 934 К, эвтектика со стороны лития практически вырождена, эвтектическая горизонталь лежит при 453.5 К.

На основании совокупности полученных данных в работе [117] построена часть фазовой диаграммы системы Li-Ge в области составов $0.0 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.20$ (рис. 3.8б).

Сведения об изменении энергии Гиббса при образовании сплавов лития с германием приводятся в работе [115] по данным электрохимического исследования [119]. Измерялся потенциал литий-германиевого электрода относительно литий-алюминиевого электрода сравнения, потенциал которого относительно чистого лития был известен. В качестве электролита служила эвтектическая смесь LiCl-KCl , температура опытов составляла 673 К. Состав сплава изменялся кулонометрическим способом. Зависимость потенциала германиевого электрода от состава сплава приведена на рисунке 3.9.

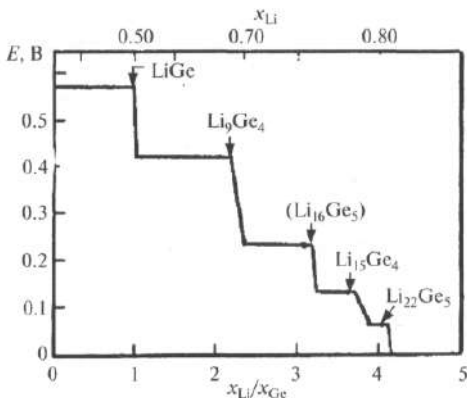


Рис. 3.9

Результаты кулонометрического исследования системы литий-германий при 673 К [119]

Термодинамические характеристики ряда соединений лития с германием по данным работы [119] приведены в таблице 3.8.

Составы соединений указаны в таблице 3.8 непосредственно по результатам кулонометрического исследования, выполненного в работе [119]. При такого типа исследованиях точный состав установить очень сложно. По данным работы [115] соединения $\text{Li}_{16}\text{Ge}_5$ не существует, скорее речь должна идти о соединении Li_7Ge_2 ($\text{Li}_{3.5}\text{Ge}$). Поэтому для соединения $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ мы не приводим выражения для темпе-

ратурной зависимости энергии Гиббса, вытекающей из данных таблицы 3.8. Из таблицы 3.8 следует (ΔG в кДж·моль⁻¹):

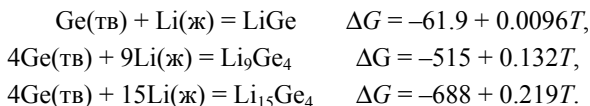


Таблица 3.8

**Термодинамические характеристики соединений
в системе литий-германий в расчете на формулу Li_xGe**

Соединение	Формула Li_xGe	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$-\Delta S$
		кДж·(моль Li_xGe)	кДж·(моль Li_xGe)	Дж·К ⁻¹ ·(моль Li_xGe) ⁻¹
LiGe	$\text{Li}_{1.0}\text{Ge}$	55.2 ± 4.2	61.9 ± 4.2	9.6 ± 0.8
Li_9Ge_4	$\text{Li}_{2.25}\text{Ge}$	107.1 ± 4.2	128.9 ± 4.2	32.6 ± 1.7
$\text{Li}_{16}\text{Ge}_5$	$\text{Li}_{3.2}\text{Ge}$	127.6 ± 4.2	201.3 ± 4.2	47.3 ± 2.5
$\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$	$\text{Li}_{3.75}\text{Ge}$	135.1 ± 4.2	172 ± 4.2	54.8 ± 3.3

Независимо от работы [119], практически одновременно с ней, подробное электрохимическое исследование термодинамических свойств твердых фаз в системе Li–Ge выполнено в работе [120]. При кулонометрических измерениях, измерениях ЭДС и снятии разрядных характеристик электрода-сплава в качестве электролита применялась расплавленная эвтектическая смесь LiF–LiCl–LiBr, а при снятии поляризационных кривых — расплав LiF–LiCl–KCl эвтектического состава. К сожалению, эта работа не учтена в обзоре Сангстера и Пелтона [115]. Ввиду малочисленности и противоречивости данных о фазовой диаграмме системы Li–Ge ко времени выполнения работы (1982 г.) было принято существование следующих соединений: LiGe, Li_2Ge , Li_9Ge_4 , Li_3Ge , $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$. Для установления границ существования двухфазных областей в этой системе были проведены измерения потенциалов в гальваностатических условиях при катодной поляризации германиевого электрода (Ge полупроводниковой чистоты) током плотностью 50 А·м⁻². Техника измерений подробно описана в работе [120]. По количеству пропущенного электричества судили о содержании лития в сплаве, принимая выход по току равным 100%. При переходе от одной двухфазной области к другой потенциал электрода скачкообразно изменялся, оставаясь постоянным в пределах двухфазных областей. По результатам измерений при 723 К было установлено в интервале составов $0 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.815$ шесть двухфазных областей (рис. 3.10а):

- Ge + LiGe;
- LiGe + Li_2Ge ;

- $\text{Li}_2\text{Ge} + \text{Li}_9\text{Ge}_4$;
- $\text{Li}_9\text{Ge}_4 + \text{Li}_3\text{Ge}$;
- $\text{Li}_3\text{Ge} + \text{Li}_{15}\text{Ge}_4$;
- $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4 + \text{Li}_{22}\text{Ge}_5$.

Для определения термодинамических свойств сплавов Li–Ge были приготовлены электрохимическим методом шесть сплавов, составы которых лежат в двухфазных областях. Измерялись ЭДС цепей:



Для изученных фазовых областей получены следующие значения:

Фазовая область	$E, \text{В}$
$\text{Ge} + \text{LiGe}$	0.530 ± 0.002
$\text{LiGe} + \text{Li}_2\text{Ge}$	0.410 ± 0.003
$\text{Li}_2\text{Ge} + \text{Li}_9\text{Ge}_4$	0.306 ± 0.004
$\text{Li}_9\text{Ge}_4 + \text{Li}_3\text{Ge}$	0.210 ± 0.004
$\text{Li}_3\text{Ge} + \text{Li}_{15}\text{Ge}_4$	0.110 ± 0.002
$\text{Li}_{15}\text{Ge}_4 + \text{Li}_{22}\text{Ge}_5$	0.012 ± 0.001

Участки постоянства потенциала наблюдались и на поляризационной кривой (рис. 3.10б), снятой на германиевом катоде в импульсном гальваностатическом режиме. При этом значения потенциалов вертикальных участков кривой (В): 0.529 ± 0.002 , 0.405 ± 0.003 , 0.304 ± 0.008 , 0.206 ± 0.012 , 0.109 ± 0.003 , 0.013 ± 0.002 относительно литиевого электрода сравнения хорошо согласуются с измеренными величинами ЭДС кулонометрическим способом (потенциалы «плато», рис. 3.10а).

Исследование разрядно-зарядных характеристик электрода на основе сплава Li–Ge ($x_{\text{Li}} = 0.79$) при плотностях тока 100, 570, 1030 и $1070 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ позволило установить, что коэффициент использования лития мало зависит от плотности тока и составляет 95–97% [120].

Кегель с соавторами [121] определили термодинамические свойства лития в его твердых растворах с германием в интервале температур 523–693 К. Исследование выполнено методом сравнения сплавов системы Li–Ge со сплавами системы Li–Pb, активность лития в которых известна. Авторы оценивают парциальные молярные избыточные термодинамические величины для лития вдоль кривой ликвидуса. Результаты работы не представляются в достаточной степени надежными.

В недавно опубликованной работе Зейлингера и Фесслера [122] вновь изучены фазы, образующиеся в богатой литием области составов системы Li–Ge. Авторами сообщается об установлении двух новых фаз: $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ и $\text{Li}_{4,10}\text{Ge}$ ($\text{Li}_{16,38}\text{Ge}_4$). Их структуры определены методом рентгеноструктурного анализа, а также выращены соответ-

ствующие монокристаллы. Отмечается близость структур соединений, образующихся в системах Li-Ge и Li-Si. Ранее о структуре $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ сообщалось в работе [123], о фазе $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ — в работе [124].

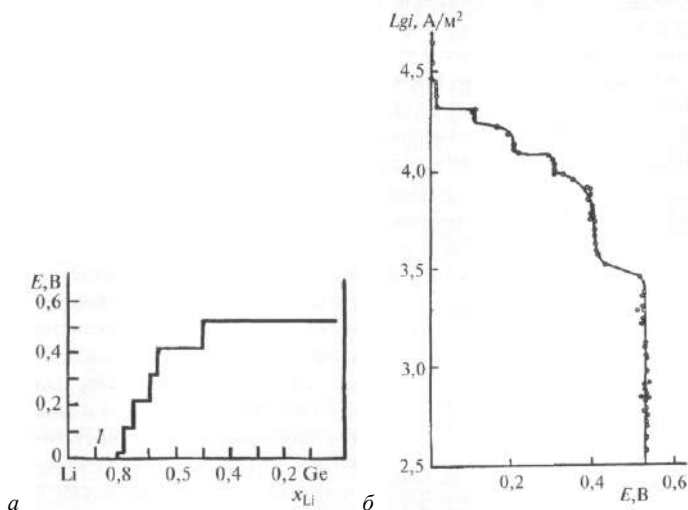


Рис. 3.10

Электрохимическое исследование системы литий-германий при 723 К по данным работы [120]:

a — разрядная кривая. Плотность тока $50 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$; b — поляризационная кривая, снятая в импульсном гальваностатическом режиме.

3.4. СИСТЕМА ЛИТИЙ-ОЛОВО

В развернувшихся в последние пятнадцать лет широкомасштабных поисках и изучении новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, наряду с кремнием, кремнийсодержащими композитами и сплавами [125], большой интерес проявляется к олову, его сплавам и соединениям [126].

По данным справочника [90] в системе Li-Sn образуются шесть соединений, из которых три плавятся конгруэнтно — $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (т. пл. 1038 K), Li_7Sn_2 (т. пл. 1056 K), LiSn (т. пл. 759 K) и три соединения $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_3 , Li_2Sn_3 плавятся с разложением. Более надежные сведения приводятся в обобщающей работе [127], согласно которой в системе Li-Sn образуются семь соединений: $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (т. пл. 1031 K), Li_7Sn_2 (т. пл. 1056 K), $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_5Sn_2 , Li_7Sn_3 , LiSn (т. пл. 760 K), Li_2Sn_5 .

Со стороны лития эвтектика практически вырождена, со стороны олова образуется эвтектическая смесь ($x_{\text{Li}} = 0.05$, 487 K) (рис. 3.11).

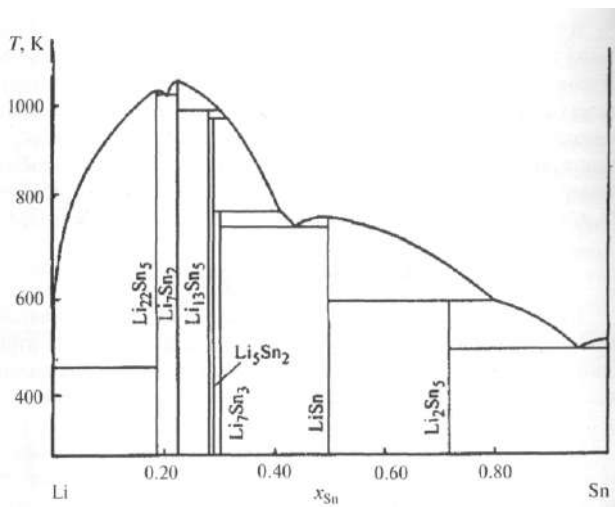


Рис. 3.11

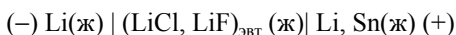
Фазовая диаграмма системы литий-олово по данным [127]

В целом ряде работ подтверждено существование того или иного соединения и изучена его кристаллографическая структура: Li_7Sn_2 [128], $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ [129], Li_5Sn_2 [130], Li_7Sn_3 [131], LiSn [132]. Фазовая диаграмма системы Li–Sn в относительно узком интервал составов ($0.50 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.78$) изучена методом термического анализа [133]. Результаты этого исследования учтены при построении фазовой диаграммы в работе [127]. Дополнительные сведения о фазовой диаграмме системы Li–Sn, полученные из электрохимических исследований сплавов, будут рассмотрены в последующем изложении.

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Sn изучались с помощью различных методов, преимущественно применялся метод ЭДС с расплавленным электролитом [134, 135]. Впервые термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Sn методом ЭДС исследовал Фостер с сотрудниками ($0.10 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.65$, 800–1050 K) [136]. Авторами рассчитан очень ограниченный объем термодинамических характеристик жидких сплавов, отмечены значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. Французские исследователи [137] изучали термодинамические свойства системы Li–Sn с помощью эффузионного метода Кнудсена при двух температурах:

973 К ($0.046 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.915$) и 1123 К ($0.050 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.670$). При 1123 К значения $\lg \gamma_{\text{Li}}$ работ [136, 137] удовлетворительно согласуются между собой, при 973 К в бедной литием части системы ($x_{\text{Li}} \leq 0.40$) наблюдаются заметные расхождения с данными работы [136]. Парциальные молярные энтропия и энтальпия смешения лития в работах [136, 137] не рассчитывались.

В работе [138] изучены термодинамические характеристики жидких сплавов системы Li–Sn ($0.04 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.50$, 823 К) с помощью измерений ЭДС цепи



и путем определения величины деполяризации при выделении лития из расплавленной смеси LiCl–LiF на жидких катодах (сплавы Li–Sn различного состава). Все детали получения поляризационных кривых описаны в работе [138]. Результаты измерений ЭДС обоими методами хорошо согласуются между собой и с данными работы [136] (рис. 3.12). Авторами [138] рассчитаны при 823 К для обоих компонентов активность a_{Li} , a_{Sn} , коэффициент активности γ_{Li} , γ_{Sn} , парциальные молярные полная и избыточная энергия Гиббса ΔG_{Li} , $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$, ΔG_{Sn} , $\Delta G_{\text{Sn}}^{\text{изб}}$, а также соответствующие интегральные величины ΔG , $\Delta G^{\text{изб}}$.

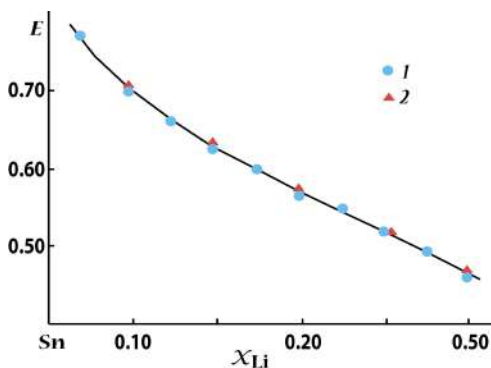


Рис. 3.12

Зависимость ЭДС E (В) цепи в системе Li–Sn от состава по данным работ [138] (1) и [136] (2)

Фишер и Джонсон [139] изучили термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Sn транспирационным методом при 1473 К ($0.100 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.900$). Рассчитаны активность и коэффициент активности обоих компонентов, давление пара моноатомного лития, давление пара

олова. Сабунги и Блендер [140] методом ЭДС измерили коэффициент активности лития в его разбавленных растворах ($0.0015 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.0201$) в двухкомпонентном жидком сплаве Al–Sn при 949 К. Из представленных в работе данных следует, что при бесконечном разбавлении величина предельной парциальной молярной избыточной энергии Гиббса лития $(\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}})^{\infty}$ в жидком олове равна -51.14 кДж·моль⁻¹. Соответственно предельный коэффициент активности лития $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 1.53 \cdot 10^{-3}$.

В работе Яценко и Салтыковой [141] термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Sn изучены методом ЭДС в широком интервале составов и температур ($0.082 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.900$, 773–1073 К), рассчитаны парциальные и интегральные молярные термодинамические функции системы. Отмечается, что полученные величины хорошо согласуются с результатами работ [136, 138].

Мозер с соавторами [142] исследовали термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Sn методом высокотемпературной калориметрии ($0.01 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.50$ и $0.87 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.99$, 691–938 К) и методом ЭДС ($0.10 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.603$, 775–906 К). Рассчитанные из измерений ЭДС величины энтальпии смешения хорошо согласуются с результатами калориметрических измерений. Не отмечается влияния температуры в пределах указанного выше интервала на величину энтальпии смешения. Величины парциальной молярной избыточной энергии Гиббса, полученные в работе [142], достаточно хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [138, 141].

Интегральная молярная энтальпия смешения системы Li–Sn, по данным работы [142], характерна для систем с сильным взаимодействием компонентов в жидком состоянии (рис. 3.13), интегральная молярная энтропия смешения отрицательна в области образования соединений (при $x_{\text{Li}} > 0.5$).

Сингх и Соммер [143] с помощью высокотемпературного калориметра определили изменение энтальпии (теплосодержание) $H_T - H_{298}$ соединения Li_7Sn_2 в интервале температур 984–1184 К. На основании полученной экспериментально зависимости $H_T - H_{298} = f(T)$ определены значения энтальпии плавления соединения ($T_{\text{пл}} = 1056$ К) и усредненные величины его теплоемкости в твердом и жидком состояниях:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{пл}}(\text{Li}_{0.778}\text{Sn}_{0.222}) &= 8.3 \pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ C_p^{\text{ТВ}}(\text{Li}_{0.778}\text{Sn}_{0.222}) &= 33 \pm 2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \\ C_p^{\text{Ж}}(\text{Li}_{0.778}\text{Sn}_{0.222}) &= 34 \pm 2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

Оценка теплоемкости соединения $\text{Li}_{0.778}\text{Sn}_{0.222}$ с помощью закона Неймана — Коппа [6, 144] с использованием для чистых компонентов

данных из справочника [2] приводит к более низким значениям теплоемкости (табл. 3.9).

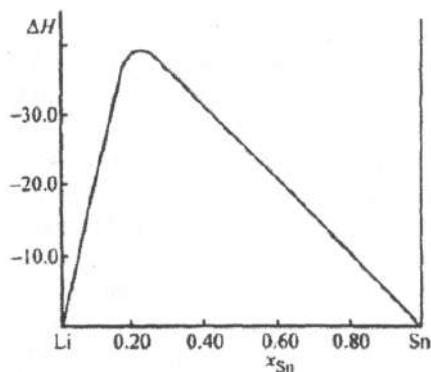


Рис. 3.13

Зависимость энтальпии смешения ΔH (кДж·моль⁻¹) жидких сплавов системы Li–Sn от состава по данным работы [142]

Таблица 3.9

Расчет теплоемкости соединения Li_7Sn_2 ($\text{Li}_{0.778}\text{Sn}_{0.222}$) с помощью закона Неймана — Коппа (Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

T, K	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p(\text{Li})$	$C_p(\text{Sn})$	$C_p(\text{Li}_7\text{Sn}_2)$
800	527	28.94	28.04	28.74
900	627	28.89	27.96	28.68
1000	727	28.84	27.95	28.64
1100	827	28.79	27.98	28.61
1200	927	28.74	28.04	28.58

В работе [145] методом ЭДС изучены термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Sn ($0.025 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.725$ и $0.910 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.954$) в интервале температур 777–975 К. При построении зависимости $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}} = f(x_{\text{Li}})$ авторы сопоставили результаты восьми предшествующих исследований. Существенное отклонение от всей совокупности приведенных данных в широком интервале составов имеют результаты работы [137]. Данные всех других авторов удовлетворительно согласуются между собой, небольшие расхождения имеются только при очень низких содержаниях лития в сплавах ($x_{\text{Li}} \leq 0.05$). Значительно хуже согласуются экспериментальные данные различных авторов при определении парциальных молярных энтропии и энтальпии смешения лития.

Фюртауер с соавторами [146] калориметрическим методом определили энтальпию смешения жидких сплавов системы Cu–Li–Sn при различных соотношениях компонентов и температуре 1073 К. Для граничной системы Li–Sn энтальпия смешения определена при 773 и 1073 К. Зависимость энтальпии смешения от состава в двойных системах описана с помощью полиномов Редлиха — Кистера.

В обзоре [127] термодинамические свойства жидких сплавов не обсуждаются, авторы ограничиваются перечислением опубликованных в этой области работ и ссылкой на обзор [134], о более позднем обзоре, посвященном термодинамическим свойствам жидких сплавов лития [135], в работе [127] не упоминается.

Анализ и сопоставление экспериментальных данных затруднены тем, что в целом ряде работ результаты исследований не представлены в табличной форме. Ниже приводятся рекомендуемые значения основных термодинамических функций для температур 1073 и 823 К (табл. 3.10 и 3.11). При 1073 К охвачен весь интервал составов (максимальная температура плавления соединений в системе Li–Sn 1056 К), при 823 К — ограниченная область составов: $0.05 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.50$. В основе приводимых термодинамических функций при 1073 К лежит совместная обработка с помощью полиномиальных зависимостей данных работ [141, 142, 145].

Таблица 3.10

**Термодинамические характеристики жидких сплавов
системы литий-олово при 1073 К
на основании данных работ [141, 142, 145]**

x_{Li}	a_{Li}	a_{Sn}	ΔG_{Li}	ΔG_{Sn}	ΔG	$\Delta G^{\text{изб}}$
			кДж·моль ⁻¹			
0.10	$2.69 \cdot 10^{-4}$	0.897	-73.34	-0.973	-8.21	-5.31
0.20	$7.94 \cdot 10^{-4}$	0.775	-63.69	-2.278	-14.56	-10.08
0.30	$1.79 \cdot 10^{-3}$	0.606	-56.45	-4.466	-20.06	-14.60
0.40	$3.60 \cdot 10^{-3}$	0.421	-50.18	-7.727	-24.71	-18.72
0.50	$7.70 \cdot 10^{-3}$	0.228	-43.42	-13.18	-28.30	-22.05
0.60	$1.69 \cdot 10^{-2}$	0.088	-36.43	-21.67	-30.51	-24.50
0.70	$4.84 \cdot 10^{-2}$	0.0126	-27.02	-39.04	-30.63	-25.23
0.80	0.197	$1.7 \cdot 10^{-4}$	-14.48	-77.36	-27.06	-22.61
0.90	0.763	$9.1 \cdot 10^{-8}$	-2.41	-144.5	-16.62	-13.65

Рекомендуемые значения термодинамических функций жидких сплавов системы Li–Sn при 823 К основываются на совместной обработке данных [138, 142, 145] (табл. 3.11).

**Термодинамические характеристики жидких сплавов
системы литий-олово при 823 К
на основании данных работ [138, 142, 145]**

x_{Li}	a_{Li}	a_{Sn}	ΔG_{Li}	ΔG_{Sn}	ΔG	$\Delta G^{изб}$
			кДж·моль ⁻¹			
0.05	$2.06 \cdot 10^{-5}$	0.971	-73.82	-0.198	-3.88	-2.52
0.10	$4.48 \cdot 10^{-5}$	0.915	-68.52	-0.609	-7.40	-5.18
0.15	$7.88 \cdot 10^{-5}$	0.842	-64.66	-1.179	-10.7	-7.81
0.20	$1.20 \cdot 10^{-4}$	0.782	-61.76	-1.685	-13.7	-10.03
0.25	$1.83 \cdot 10^{-4}$	0.683	-58.87	-2.605	-16.7	-12.8
0.30	$2.80 \cdot 10^{-4}$	0.578	-55.97	-3.741	-19.4	-15.2
0.35	$4.28 \cdot 10^{-4}$	0.476	-53.08	-5.083	-21.9	-17.5
0.40	$5.67 \cdot 10^{-4}$	0.405	-51.15	-6.187	-24.2	-19.6
0.45	$8.86 \cdot 10^{-4}$	0.296	-48.25	-8.340	-26.3	-21.6
0.50	$1.15 \cdot 10^{-3}$	0.230	-46.32	-10.06	-28.2	-23.5

Ранее на примере жидких сплавов свинца с большим числом элементов [147] были подробно рассмотрены методы оценки предельных термодинамических функций компонентов на основании имеющейся совокупности экспериментальных данных и обсуждена роль этих функций при термодинамическом описании систем. Ниже суммированы сведения о предельных значениях коэффициента активности и парциальной молярной энтальпии смешения лития и олова. В работе [137] указываются следующие значения $\Delta G_{Li}^{изб}$ при $x_{Li} = 0$: -45.50 кДж·моль⁻¹ при 973 К и -43.30 кДж·моль⁻¹ при 1123 К. Соответственно получаем значения γ_{Li}^{∞} равными $3.61 \cdot 10^{-3}$ и $9.68 \cdot 10^{-3}$. По данным работы [139] при 1473 К величина γ_{Li}^{∞} равна 0.01. Как уже отмечалось, при 949 К $\gamma_{Li}^{\infty} = 1.53 \cdot 10^{-3}$ [140].

Согласно калориметрическому исследованию Предела с соавторами при 800 К $\Delta H_{Li}^{\infty} = -52.4 \pm 2$ кДж·моль⁻¹ [148]. В другой работе, выполненной калориметрическим методом [142], получены для ΔH_{Li}^{∞} близкие величины: -57.4 ± 3.8 кДж·моль⁻¹ (807 К) и -56.7 ± 2.6 кДж·моль⁻¹ (938 К). В работе [149] суммированы сведения об энтальпиях растворения различных элементов в жидком олове, данные представлены в виде уравнений, выражающих зависимость предельной парциальной молярной энтальпии растворенного элемента от температуры (ΔH_{Li}^{∞} в кДж·моль⁻¹, T в К). Для растворения лития в жидком олове

$$\Delta H_{Li}^{\infty} = -64.0 + 7.9 \cdot 10^{-3} T.$$

В основе этой зависимости лежат экспериментальные данные работы [142], а также величины $\Delta H_{\text{Li}}^{\infty}$, приводимые в справочнике [150]. Из приведенного уравнения следуют такие значения $\Delta H_{\text{Li}}^{\infty}$ (кДж·моль⁻¹): -57.9 (773 К), -57.1 (873 К), -56.3 (973 К), -55.5 (1073 К). В работе [146] из калориметрических измерений получены при 773 К такие величины: $\Delta H_{\text{Li}}^{\infty} = -57.9 \pm 0.8$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta H_{\text{Sn}}^{\infty} = -163.1 \pm 1.1$ кДж·моль⁻¹.

Предельные коэффициенты активности лития в жидких сплавах с оловом при ряде температур определены в работе [151]: $\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty} = -11.142$, $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 1.45 \cdot 10^{-5}$ (606 К), $\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty} = -10.95$, $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 1.76 \cdot 10^{-5}$ (617 К), $\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty} = -10.32$, $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 3.3 \cdot 10^{-5}$ (654 К), $\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty} = -9.815$, $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 5.46 \cdot 10^{-5}$ (694 К). По данным этой же работы [151] величина $\Delta H_{\text{Li}}^{\infty}$ равна -61.5 ± 1.5 кДж·моль⁻¹ при 653 К.

Приведенные значения предельных активности лития суммированы в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Предельные значения коэффициентов активности лития в жидких сплавах с оловом по данным различных авторов

$\gamma_{\text{Li}}^{\infty}$	$\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty}$	$T, ^\circ\text{C}$	$10^3/T, \text{K}$	Литературный источник
$1.45 \cdot 10^{-5}$	-11.14	333	1.650	[151]
$1.76 \cdot 10^{-5}$	-10.95	344	1.621	[151]
$3.30 \cdot 10^{-5}$	-10.32	381	1.5294	[151]
$5.46 \cdot 10^{-5}$	-9.815	421	1.441	[151]
$1.53 \cdot 10^{-3}$	-6.482	676	1.054	[140]
$3.61 \cdot 10^{-3}$	-5.624	700	1.028	[137]
$9.68 \cdot 10^{-3}$	-4.638	850	0.890	[137]
0.010	-4.605	1200	0.679	[139]

Зависимость $\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty} = f(10^3/T)$, приведена на рисунке 3.14. Из общей совокупности экспериментальных данных выпадают значения $\gamma_{\text{Li}}^{\infty}$, полученные в работе [137].

В таблице 3.13 суммированы величины предельной парциальной молярной энтальпии лития. Величина $\Delta H_{\text{Li}}^{\infty}$ практически не зависит от температуры, несколько заниженные значения получены в работе [148].

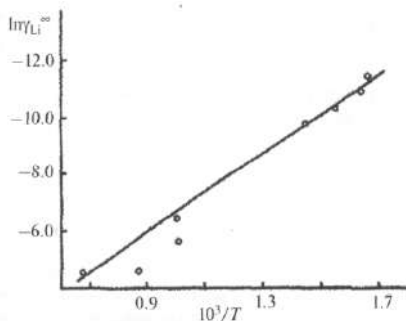


Рис. 3.14

Зависимость предельного коэффициента активности лития
в жидких сплавах с оловом от температуры T (К)

Таблица 3.13

**Предельные значения парциальной молярной энтальпии лития
в жидких сплавах с оловом по данным различных авторов**

$\Delta H_{\text{Li}}^{\infty}$, кДж·моль ⁻¹	T , К	Литературный источник	$\Delta H_{\text{Li}}^{\infty}$, кДж·моль ⁻¹	T , К	Литературный источник
-57.9 ± 0.8	773	[146]	-57.1	873	[149]
-57.9	773	[149]	-56.7 ± 2.6	938	[142]
-52.2 ± 2.0	800	[148]	-56.3	973	[149]
-57.4 ± 3.8	807	[142]	-55.5	1073	[149]

В системе Li–Sn, как это видно из значений термодинамических функций, наблюдается интенсивное взаимодействие компонентов, ведущее к значительным отрицательным отклонениям от идеального поведения. В рамках наиболее распространенного подхода к такого рода жидким сплавам элементарные объемы с ближним порядком рассматриваются как ассоциаты (кластеры, комплексы, области локальной упорядоченности), имеющие вполне определенный стехиометрический состав (chemical short-range order, CSRO) [152–155]. Ассоциаты находятся в равновесии с неассоциированными атомами, причем это равновесие подчиняется закону действующих масс. Жидкий сплав можно рассматривать как систему, в которой осуществляется равновесие между исходными компонентами и продуктами, появляющимися в результате химического взаимодействия. Более подробно все это изложено в работе [155]. Как правило, в жидких сплавах со структурной упорядоченностью один из образующихся ассоциатов является доминирующим. Его состав можно определить на основании концентрационной зависимости термодинамических функций, физико-химических

измерений, прямых структурных исследований. Для этой цели часто используется предложенная Даркеном функция избыточной стабильности:

$$\Phi^{\text{изб}} = (\partial^2 \Delta G^{\text{изб}} / \partial x_1^2)_T.$$

Для операции численного дифференцирования концентрационная зависимость $\Delta G^{\text{изб}} = f(x_1)$ описывалась с помощью полиномиальных зависимостей (например, полинома Редлиха — Кистера), сплайн-функций или применялась модель идеального ассоциированного раствора [156, 157]. На рисунке 3.15 приведена концентрационная зависимость $\Phi^{\text{изб}}$ для системы Li–Sn при температуре 1073 К, рассчитанная на основании модели идеального ассоциированного раствора по данным работы [141]. Максимум кривой соответствует составу ассоциата Li_4Sn .

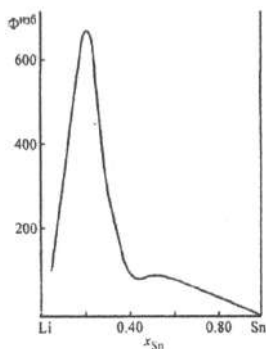


Рис. 3.15

Зависимость функции избыточной стабильности $\Phi^{\text{изб}}$ (кДж·моль^{−1}) в системе Li–Sn от состава при 1073 К

В отличие от классического метода ЭДС, в котором измеряется потенциал электрода заранее определенного состава в равновесии с электролитом, кулонометрическое титрование предусматривает последовательное изменение состава электрода в ходе эксперимента, причем эти изменения определяются количеством пропущенного электричества [103]. Сплавы системы Li–Sn исследовались методом кулонометрического титрования в работах [151, 158, 159]. Как правило, исследования проводятся при температуре ниже линии ликвидуса, что позволяет выявить фазовые границы и определить при температуре эксперимента термодинамические свойства образующихся в системе соединений. Расчеты такого рода особенно удобно производить, если соединения не имеют выраженной области гомогенности.

Результаты исследования системы Li–Sn методом кулонометрии [158] приведены на рисунке 3.16. Точками обозначены данные для образцов, приготовленных индивидуально, обычным способом (31 состав), сплошной линией — для сплавов, синтезированных кулонометрическим способом (150 составов). Из рисунков видно, что величина ЭДС, определяющая термодинамические свойства сплава, не зависит от способа их получения. Данные рисунка 3.16а позволяют рассчитать активность компонентов в соответствующих фазовых областях, парциальные и интегральные величины энергии Гиббса при температуре эксперимента (688 К). На основании данных рисунка 3.16б имеется возможность оценить величины парциальной и интегральной энтропии смешения. Совокупность рисунков 3.16а и 3.16б позволяет рассчитать парциальные и интегральные энтальпии образования фаз.

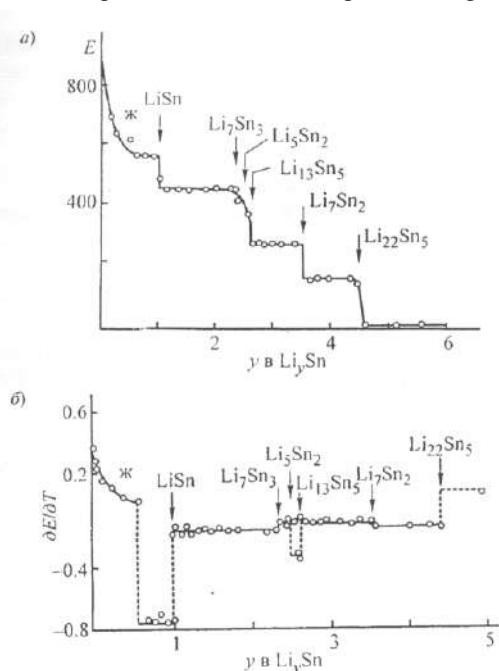
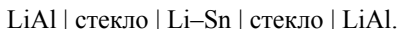


Рис. 3.16

Результаты исследования системы Li–Sn методом кулонометрического титрования при 688 К по данным работы [158]:

a — зависимость ЭДС (E , мВ) от состава; *б* — зависимость температурного коэффициента ЭДС (мВ·К^{−1}) от состава.

В работе [151] была применена оригинальная конструкция цепи для проведения непрерывного мониторинга ЭДС ячейки



Стекло имело состав $0.49 \text{ Li}_2\text{O} - 0.49 \text{ B}_2\text{O}_3 - 0.02 \text{ Al}_2\text{O}_3$ и было в твердом состоянии в условиях эксперимента. Левый электрод служил источником лития, правый электрод выполнял функции электрода сравнения. Стекло использовалось в качестве твердого электролита с проводимостью по ионам лития. Опыты проводились при относительно низких температурах — от 593 до 653 К. В работе [151] изучалась бедная литием область составов ($0.10 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.30$). Полученные значения термодинамических функций достаточно хорошо согласуются с результатами ранее выполненных исследований методом ЭДС.

Польские авторы [159] изучили термодинамические свойства сплавов системы Li–Sn как обычным вариантом метода ЭДС ($0.025 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.952$, 775–975 К), так и методом кулонометрического титрования ($0.47 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.83$, 655–861 К). Зависимость парциальной молярной энергии Гиббса лития от температуры линейна для всех составов ($0.05 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.90$, 655–861 К) и полученные результаты хорошо согласуются с предшествующими исследованиями [136, 138, 139, 142, 151, 158]. Несколько отличаются от общей совокупности работ результаты исследования системы Li–Sn с помощью эффузионного метода [137].

Полученная в работе [159] при кулонометрическом титровании зависимость $E = f(x_{\text{Li}})$ при 655 К представлена на рисунке 3.17. Авторы высказывают предположение, что между соединениями Li_7Sn_2 и $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ существует фаза Li_8Sn_3 . В рассчитанной авторами фазовой диаграмме это соединение обозначено, но в обзоре, посвященном анализу фазовой диаграммы системы Li–Sn [127], соединение Li_8Sn_3 не принимается во внимание. Следует, однако, иметь в виду, что, хотя обзор [127] датируется 1998 г., он охватывает работы, опубликованные в интервале с 1910 по 1986 г. Оптимизированная фазовая диаграмма [160] соединение Li_8Sn_3 не включает и не имеет принципиальных отличий от диаграммы состояния, приводимой на рисунке 3.11.

При образовании соединений, за исключением температуры 298.15 К, за стандартное состояние принимаются чистые жидкие компоненты. Первые сведения об изменении энергии Гиббса ΔG_T° при образовании соединения $\text{Li}_5\text{Sn}_2(\text{тв})$ из чистых жидких компонентов получены из измерений ЭДС в работе [136] ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$): –256.9 (800 К), –250.2 (850 К), –242.3 (900 К), –231.4 (950 К), –219.2 (1000 К).

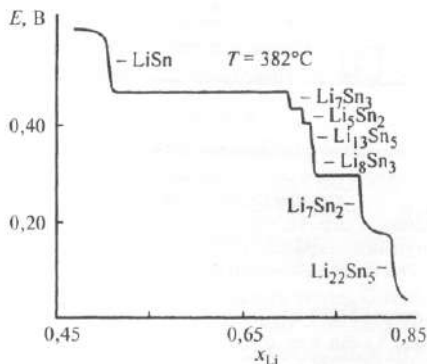
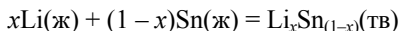


Рис. 3.17

Результаты кулонометрического исследования системы $Li-Sn$ при 655 K по данным работы [159]

Для реакции образования



большой объем данных приводится в обзоре Смита и Мозера [134]. Эти данные получены на основании не вполне надежных калориметрических измерений и имеющихся сведений об измерениях ЭДС [136–138]. Приводимые значения ΔG_T° можно рассматривать как очень приблизительные.

Более надежные сведения о термодинамических характеристиках соединений лития с оловом в твердом состоянии были получены из исследования сплавов методом кулонометрического титрования в работе [158] при температуре 688 K. Основные результаты этой работы приведены в таблице 3.14. В научной литературе интегральные термодинамические характеристики соединений в твердом состоянии выражают различным образом. Слева в таблице 3.14 приведены величины, относящиеся к грамм-формуле соединения. Для удобства сопоставления этих величин между собой в скобках величины отнесены к соединениям, записанным в виде Li_ySn или Li_xSn_{1-x} . Данные работы [158] воспроизводятся в обзоре [127]. Несколько иные, оптимизированные величины приводятся в работе [160] (табл. 3.15).

На рисунке 3.18 сопоставлены значения ΔG_T° при 688 K по данным работы [158] и оптимизированные величины [160]. За исключением соединения $Li_{0.5}Sn_{0.5}$, согласие вполне хорошее.

Таблица 3.14

**Изменение энтальпии и энергии Гиббса при образовании соединений
в системе литий-олово при 688 К по данным [158]**

Соединение	ΔH°	ΔG°
	кДж·моль ⁻¹	
Li ₂₂ Sn ₅ (Li _{4.4} Sn, Li _{0.815} Sn _{0.185})	-1100 (-220; -40.7)	-840 (-168.0; -31.1)
Li ₇ Sn ₂ (Li _{3.5} Sn, Li _{0.778} Sn _{0.222})	-394 (-197; -43.8)	-307 (-153.5; -34.1)
Li ₁₃ Sn ₅ (Li _{2.6} Sn, Li _{0.722} Sn _{0.278})	-825 (-165; -45.8)	-643 (-128.6; -35.7)
Li ₅ Sn ₂ (Li _{2.5} Sn, Li _{0.714} Sn _{0.286})	-318 (-159; -45.4)	-250 (-125.0; -35.7)
Li ₇ Sn ₃ (Li _{2.33} Sn, Li _{0.7} Sn _{0.3})	-453 (-151; -45.3)	-355 (-118.3; -35.5)
LiSn (LiSn, Li _{0.5} Sn _{0.5})	-70 (-70; -35.0)	-52.1 (-52.1; -26.1)

Таблица 3.15

**Оптимизированные термодинамические характеристики соединений
в системе литий-олово при 688 К по данным [160]**

Соединение	ΔH°	ΔG°	Соединение	ΔH°	ΔG°
	кДж·моль ⁻¹			кДж·моль ⁻¹	
Li _{0,815} Sn _{0,185}	-47.1	-33.0	Li _{0,714} Sn _{0,286}	-43.8	-35.2
Li _{0,778} Sn _{0,222}	-45.6	-34.4	Li _{0,7} Sn _{0,3}	-43.6	-35.0
Li _{0,722} Sn _{0,278}	-44.0	-35.1	Li _{0,5} Sn _{0,5}	-40.9	-31.7

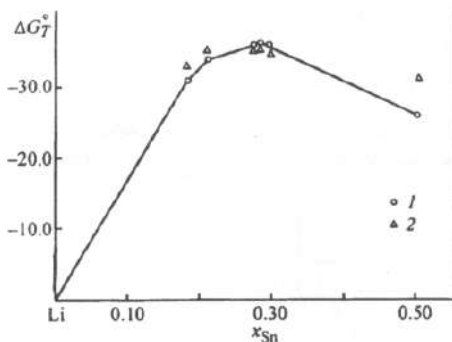


Рис. 3.18

Зависимость энергии Гиббса ΔG_T° образования соединений $\text{Li}_x\text{Sn}_{1-x}$ (кДж·моль⁻¹) от состава при 688 К по данным работ [158] (1) и [160] (2)

В работе [160] приводятся также величины энтальпии образования соединений при стандартной температуре (298.15 К) из чистых компонентов в твердом состоянии (кДж·моль⁻¹):

Соединение	ΔH_{298}°	Соединение	ΔH_{298}°
$\text{Li}_{0.815}\text{Sn}_{0.185}$	-43.3	$\text{Li}_{0.714}\text{Sn}_{0.286}$	-39.7
$\text{Li}_{0.778}\text{Sn}_{0.222}$	-41.7	$\text{Li}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$	-35.8
$\text{Li}_{0.722}\text{Sn}_{0.278}$	-39.9	$\text{Li}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$	-21.8

В работе [133] плотность соединений, образующихся в системе Li-Sn, оценена на основании кристаллографических данных, полученных преимущественно в работах [128–132]. Зависимость плотности от состава приводится на рисунке 3.19.

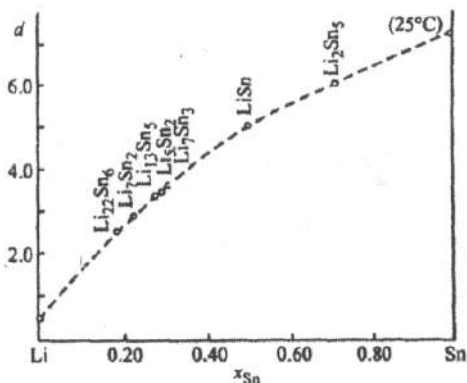


Рис. 3.19

Плотность d ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) интерметаллических соединений системы Li-Sn при 298 К по данным работы [133]

В таблице 3.16 указаны величины молярного объема соединений лития с оловом V^M и его отклонения от аддитивных значений ΔV^M .

Таблица 3.16

Плотность, молярный объем и его отклонения от аддитивных значений для соединений лития с оловом

Фаза	$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	V^M	ΔV^M
		$\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$	
$\text{Li}_{0.815}\text{Sn}_{0.185}$	2.44	11.32	-2.24
$\text{Li}_{0.778}\text{Sn}_{0.222}$	2.78	11.34	-2.35
$\text{Li}_{0.722}\text{Sn}_{0.278}$	3.36	11.31	-2.56
$\text{Li}_{0.714}\text{Sn}_{0.286}$	3.44	11.31	-2.59
$\text{Li}_{0.70}\text{Sn}_{0.30}$	3.61	11.21	-2.74
$\text{Li}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$	5.00	12.56	-2.05
$\text{Li}_{0.286}\text{Sn}_{0.714}$	5.94	14.60	-0.72

3.5. СИСТЕМА ЛИТИЙ-СВИНЕЦ

Сплавы лития со свинцом представляют основной интерес в жидком состоянии, они служат объектом многочисленных исследований структурной упорядоченности, используются в жидкометаллических системах преобразования энергии, а также являются перспективным материалом для ядерной энергетики.

Литий и свинец образуют целый ряд интерметаллических соединений. По данным справочника [61], в системе образуются два соединения, плавящихся конгруэнтно: Li_7Pb_2 (т. пл. 999 К) и LiPb (т. пл. 755 К), соединения $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$, Li_3Pb , Li_8Pb_3 плавятся инконгруэнтно. В богатой свинцом части системы имеется относительно легкоплавкая эвтектика (508 К). По современным данным эвтектическая смесь содержит 15,7 мол.% лития ($x_{\text{Li}} = 0.157$) [161]. Данные о фазовой диаграмме системы Li-Pb основываются на результатах исследования ее методом термического анализа, измерении электрической проводимости твердых фаз, а также на результатах рентгеноструктурных исследований (рис. 3.20).

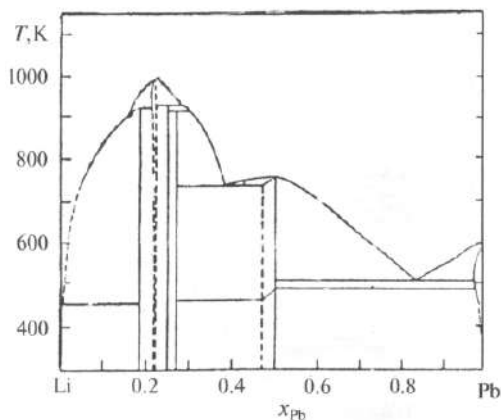


Рис. 3.20

Фазовая диаграмма системы литий-свинец [161]

Представляет интерес работа [162], в которой сплавы лития со свинцом в твердом состоянии изучены методом водородного титрования, основанным на обратимой реакции гидрирования лития и позволяющим определить его активность и границы фазовых областей. Исследованы сплавы в интервале ($0.210 \leq x_{\text{Pb}} \leq 0.275$), 773–871 К. Автором высказано предположение о существовании новой фазы (β'),

состав которой лежит между составами, соответствующим соединениям $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ и Li_7Pb_2 . Ширина и термическая устойчивость этой фазы не установлены, нет и рентгенографического подтверждения ее существования. В работе [162] получены следующие значения активности лития в изученных фазовых областях:

Фазовая область	773 К	822 К	871 К
$\beta' + \text{Li}_7\text{Pb}_2$	0.0795	0.101	0.121
$\text{Li}_7\text{Pb}_2 + \text{Li}_3\text{Pb}$	0.0284	0.0359	0.0458
$\text{Li}_3\text{Pb} + \text{Li}_8\text{Pb}_3$	0.0186	0.0256	0.0290

Растворимость свинца в жидком литии определяли методом измерения электрического сопротивления ($0.0 \leq x_{\text{Pb}} \leq 0.0140$, где x_{Pb} — молярная доля свинца в сплаве) [163]. В интервале 513–670 К получена следующая зависимость растворимости от температуры

$$\ln x_{\text{Pb}} = 5.717 - \frac{6722}{T}.$$

Величина стандартного отклонения равна 0.0647. Растворимость свинца в жидком литии выше, чем других элементов IV группы периодической системы (Si, Ge, Sn).

Растворимость лития в жидком свинце при температуре эвтектики достигает 3 мол. % ($x_{\text{Li}} = 0.03$).

Термодинамические свойства жидких сплавов лития со свинцом изучались неоднократно, результаты исследований суммированы в обзорах [135, 164]. При этом наибольшее распространение получил метод ЭДС, измерялась ЭДС цепей с расплавленным электролитом. Впервые ЭДС цепи:



измерялась в интервале температур 783–833 К ($0.030 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.593$) [165]. Температурная зависимость ЭДС была линейной. Рассчитан весь комплекс термодинамических свойств системы в указанном выше интервале составов, результаты представлены в табличной форме для температуры 800 К. Парциальные молярные термодинамические характеристики для свинца и интегральные величины для системы в целом рассчитаны с помощью уравнения Гиббса — Дюгема. Значительные отрицательные отклонения жидких сплавов системы Li–Pb от идеального поведения находятся в соответствии с фазовой диаграммой системы.

Термодинамические характеристики жидких сплавов системы литий-свинец по данным работы [165] приведены в таблице 3.17. В дальнейшем методом ЭДС систему изучали в более широком ин-

тервале составов и температур: $0.038 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.908$, данные приведены для температуры 1073 К [166], $0.0068 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.9492$, 770–932 К [167], $x_{\text{Li}} \leq 0,74$, 780–900 К [168]. Рассмотрим эти работы подробнее.

Таблица 3.17

**Термодинамические характеристики системы литий-свинец
при 800 К по данным работы [165]**

x_{Li}	E , В	dE/dT , мВ/100°	a_{Li}	a_{Pb}	ΔG_{Li}	ΔG_{Pb}	ΔG	$\Delta G^{\text{изб}}$	ΔH
					кДж·моль ⁻¹				
0.030	0.736	29	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.970	-71.0	-0.197	-2.35	-1.45	-1.45
0.056	0.691	24	$4.4 \cdot 10^{-5}$	0.944	-66.7	-0.383	-4.10	-2.65	-2.75
0.084	0.663	20	$6.6 \cdot 10^{-5}$	0.916	-64.0	-0.584	-5.90	-4.00	-4.10
0.117	0.640	17	$9.2 \cdot 10^{-5}$	0.883	-61.8	-0.828	-7.95	-5.65	-5.70
0.165	0.605	11	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.812	-58.4	-1.38	-10.8	-7.80	-8.10
0.208	0.584	8	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.757	-56.4	-1.85	-13.2	-9.80	-10.3
0.296	0.532	1.5	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.585	-51.4	-3.56	-17.7	-13.7	-14.7
0.423	0.450	-7	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.246	-43.4	-9.33	-23.7	-19.2	-21.2
0.490	0.411	-9	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.146	-39.7	-12.8	-26.0	-21.4	-24.3
0.593	0.340	-13	$7.2 \cdot 10^{-3}$	0.044	-32.8	-20.8	-27.9	-23.4	-28.1

В работе [167] при измерениях ЭДС вместо чистого лития в качестве электрода сравнения использовался жидкий висмут, насыщенный интерметаллидом Li_3Bi . Потенциал такого двухфазного электрода по отношению к чистому литию был заранее определен во всем необходимом интервале температур. В качестве электролита при температурах ниже 773 К использовался расплав LiCl-KCl (т. пл. 625 К), при более высокой температуре применяли расплав LiCl-LiF (т. пл. 774 К).

Как видно из рисунка 3.21, результаты работ [165–167] вполне удовлетворительно согласуются между собой. В системе наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеального поведения во всем интервале составов. Наибольший объем экспериментального материала содержится в работе Сабунги с соавторами [167], но, к сожалению, они использовали двухфазный литий-висмутовый электрод сравнения, что затрудняет определение температурного коэффициента ЭДС, а также основная часть полученных термодинамических функций представлена лишь в виде графиков. Тем не менее только в этой работе [167] подробно изучена область разбавленных растворов в системе Li-Pb . При $x_{\text{Li}} \leq 0.03$ зависимость ЭДС от $\lg x_{\text{Li}}$ линейна, причем угол наклона прямой при 700 К строго соответствует теоретическому значению 2.303 RT/F .

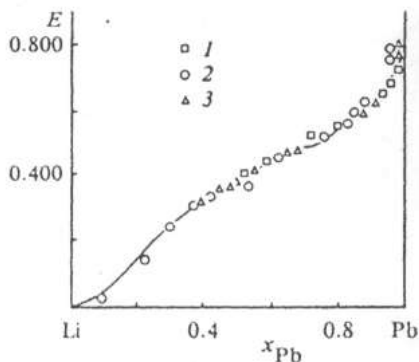


Рис. 3.21

Зависимость ЭДС (В) цепи Li|LiCl, LiF|Li,Pb от состава сплава по данным различных авторов. Данные работы и температура, К:

1 — [165], 800; 2 — [166], 1073; 3 — [167] 812.

Предельная (при $x_{\text{Li}} = 0$) величина парциальной молярной избыточной энергии Гиббса для лития оказывается равной $-48.24 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (700 К). Аналогичные расчеты, выполненные для других температур, дают следующие значения $(\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}})^{\infty}$ ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$): -47.82 (812 К), -47.26 (869 К), -46.78 (932 К). В более ранней работе [165] при 800 К была получена очень близкая величина $(\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}})^{\infty}$, равная $-47.61 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Следует обратить внимание на ряд особенностей концентрационной зависимости термодинамических функций в области составов, соответствующей образованию наиболее тугоплавких интерметаллических соединений в системе Li–Pb. Кривая зависимости $\ln \gamma_{\text{Li}}$ от состава имеет точку перегиба при $x_{\text{Li}} = 0.80$ (932 К), для той же температуры на кривой зависимости интегральной молярной избыточной энергии Гиббса от состава имеется экстремум $\Delta G^{\text{изб}} = -22.38 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $x_{\text{Li}} = 0.665$ (рис. 3.22, 3.23).

Весьма структурно-чувствительной характеристикой является функция избыточной стабильности $\Phi^{\text{изб}}$, предложенная Даркеном и рассчитываемая по уравнению:

$$\Phi^{\text{изб}} = \left(\partial^2 \Delta G^{\text{изб}} / \partial x_{\text{Li}}^2 \right)_T.$$

Кривая имеет четкий пик в области образования интерметаллических соединений (рис. 3.24) [164].

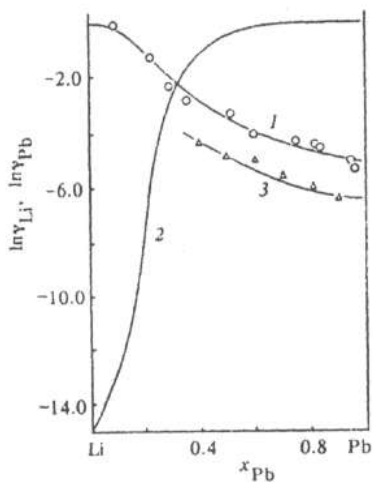


Рис. 3.22

Зависимость $\ln\gamma_{\text{Li}}$ и $\ln\gamma_{\text{Pb}}$ от состава сплава:

1 — $\ln\gamma_{\text{Li}}$, 1073 К [166]; 2 — $\ln\gamma_{\text{Pb}}$, 1073 К [166]; 3 — $\ln\gamma_{\text{Li}}$, 800 К [168].

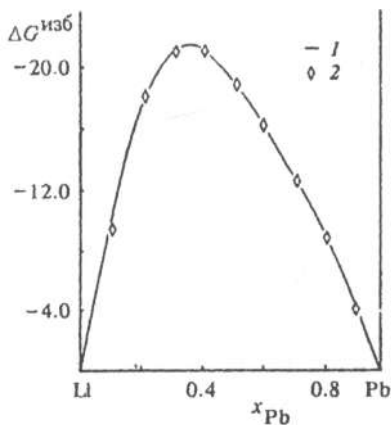


Рис. 3.23

Интегральная молярная избыточная энергия Гиббса $\Delta G^{\text{изб}}$ (кДж·моль⁻¹) жидких сплавов системы литий-свинец. Данные работы и температура, К:

1 — [166], 1073; 2 — [167], 932.

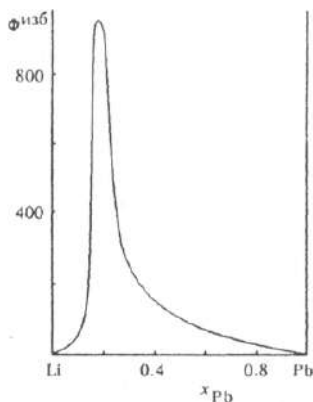


Рис. 3.24

Функция избыточной стабильности ($\Phi^{\text{изб}}$, кДж·моль⁻¹) жидких сплавов системы литий-свинец при 932 К

Беккер с соавторами [168] при исследовании жидких сплавов системы Li–Pb методом ЭДС особое внимание обращают на концентрационную зависимость парциальной молярной энтропии лития (ΔS_{Li}). Как было показано ранее [169], в системах с сильным взаимодействием между компонентами величина ΔS_i может изменяться весьма резко в узком концентрационном интервале, соответствующем области локальной упорядоченности. Авторам работы [168] удалось зафиксировать очень резкий минимум на кривой $\Delta S_{\text{Li}} = f(x_{\text{Li}})$ в области образования интерметаллических соединений (рис. 3.25).

В одной из работ [170] термодинамические свойства сплавов лития со свинцом ($0.05 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.95$, 700–900 К) определяли методом измерения давления насыщенного пара в сочетании с масс-спектрометрией. Исследование охватывает как однофазную, так и двухфазную области составов.

Данные об активности лития и его парциальной молярной избыточной энергии Гиббса для гомогенных расплавов ($x_{\text{Li}} \leq 0.6$), полученные в работах [165–168, 170], хорошо согласуются между собой. Величины $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ при $x_{\text{Li}} = 0,50$ в ряде работ равны (в кДж·моль⁻¹) при 800 К: –34.1 [167], –34.2 [165], –35.4 [170]. Величины парциальной молярной энтальпии смешения ΔH_{Li} согласуются несколько хуже и в сопоставимом интервале температур равны (в кДж·моль⁻¹) при $x_{\text{Li}} = 0,50$: –49.2 [167], –46.0 [165], –55.7 [170]. Следует отметить, что оп-

ределение энтальпии смешения из измерений давления насыщенного пара всегда связано с заметной погрешностью. Экстремальные значения интегральных термодинамических функций (ΔH , ΔG , $\Delta G^{\text{изб}}$) при 850 К по данным Неуберта [170] лежат при $x_{\text{Li}} = 0.725$ и соответственно равны (в кДж·моль⁻¹): -45.9, -28.03 и -23.8. Обращает на себя внимание относительно большой вклад произведения $T\Delta S$ в величину ΔH , что нехарактерно для систем рассматриваемого типа.

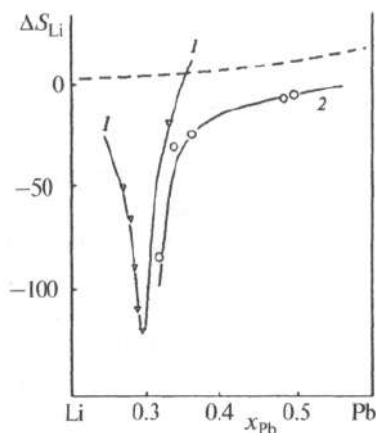


Рис. 3.25

Парциальная молярная энтропия лития ΔS_{Li} (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) по данным работы [168]. Температура (К):

1 — 883; 2 — 923. Штриховая линия ΔS_i для идеального раствора.

Важную информацию о термодинамических свойствах жидких сплавов системы Li-Pb дают методы высокотемпературной калориметрии, их применение специально для сплавов лития обсуждается Соммером [171]. Энтальпия смешения в системе Li-Pb определялась при 1000 К во всем интервале составов [172]. Экстремум кривой $\Delta H = f(x_{\text{Pb}})$ лежит при $x_{\text{Pb}} = 0.22$ (рис. 3.26), при этом $\Delta H = -29.0$ кДж·моль⁻¹, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом ЭДС [165–168], но сильно отличается от рассмотренного выше тензиметрического исследования [170]. Точка перегиба кривой $d\Delta H/dx_{\text{Pb}} = f(x_{\text{Pb}})$ соответствует составу соединения Li₇Pb₂.

С помощью высокотемпературной калориметрии получены также данные о средней теплоемкости в жидком состоянии и энтальпий

плавления соединений Li_7Pb_2 и LiPb [173]. Для Li_7Pb_2 $C_p = 44.6 \pm \pm 2.4$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (1004–1110 К), для LiPb $C_p = 34.4 \pm \pm 1.4$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (765–1010 К). С учетом данных о теплоемкости чистых жидких компонентов величины ΔC_p для указанных выше интервалов температур соответственно равны 15.7 ± 2.4 и 5.2 ± 1.4 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

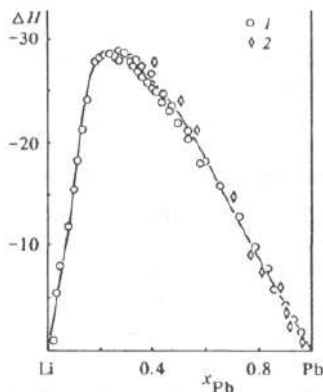


Рис. 3.26

Энтальпия смешения ΔH (кДж·моль⁻¹) сплавов системы Li–Pb по калориметрическим данным и по измерениям ЭДС:

1 — калориметрия, 1000 К [172]; 2 — ЭДС, 800 К [165].

Энтальпии плавления этих соединений составляют 3.3 ± 0.5 для Li_7Pb_2 и 8.8 ± 0.5 кДж·моль⁻¹ для LiPb . Положительная избыточная теплоемкость является важнейшим указанием на существование химического ближнего порядка в жидких сплавах. Пики на кривых C_p и соответственно ΔC_p наблюдались в целом ряде других металлических систем, характеризующихся образованием соединений.

В другой работе [174] теплоемкость жидких сплавов лития со свинцом определяли косвенным методом — из измерений температурной зависимости плотности $(\partial d/\partial T)_P$ и производной $(\partial T/\partial P)_S$ в адиабатических условиях. Молярную теплоемкость жидкого сплава при постоянном давлении рассчитывали по уравнению

$$C_p = [-MT(\partial d/\partial T)_P(\partial P/\partial T)_S]/d^2.$$

где M — молярная масса жидкого сплава; d — плотность.

Плотность определяли методом максимального давления в газовом пузырьке. Зависимость теплоемкости от состава представлена на

рисунке 3.27. Величина C_p практически не зависит от температуры (1000–1100 К), избыточная теплоемкость ΔC_p положительна, причем наблюдается довольно острый пик при составе, близком к Li_4Pb . При этом $\Delta C_p = 26 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что согласуется с величиной, оцененной Рупперсбергом и Ширмахером [175] на основании представлений о структурной упорядоченности в жидких сплавах этой системы. Речь идет о производной по температуре от «энтальпии упорядочения», выделяемой в качестве одной из составляющих энтальпии смешения.

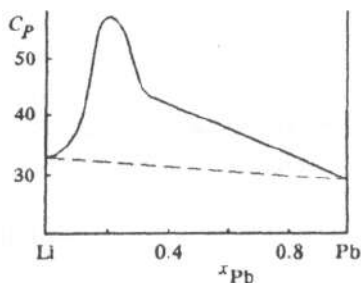


Рис. 3.27

Зависимость теплоемкости C_p ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) от состава сплава при 1000 К по данным работы [174]:

штриховая линия — аддитивные значения теплоемкости.

Плотность жидких сплавов лития со свинцом методом максимального давления в газовом пузырьке изучали в широком интервале составов и температур и в более ранней работе [176]. Результаты исследований [175] и [176] близки между собой. Полученные величины молярного объема лежат ниже аддитивной прямой, избыточный объем отрицателен (рис. 3.28). Уменьшение объема при сплавообразовании достигает 18% в области составов, близких к Li_4Pb . Подобное и даже большее сжатие наблюдается и в других системах, образованных щелочными металлами с элементами III–V групп периодической системы [177, 178]. Авторами работы [176] объемный эффект связывается не с более плотной упаковкой атомов в жидком состоянии, а с уменьшением межатомных расстояний из-за изменения характера связи между разнородными частицами при сплавообразовании. В той же работе [176] определена скорость звука в жидких сплавах системы Li-Pb и рассчитана величина адиабатической сжимаемости.

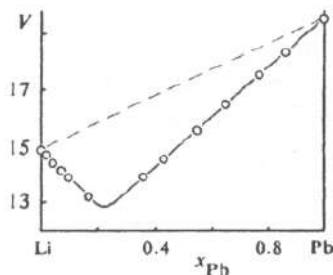


Рис. 3.28

Молярный объем V ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) жидких сплавов лития со свинцом при 873 К по данным работы [175]:

штриховая линия — аддитивные значения молярного объема.

Некоторые результаты прямых структурных исследований жидких сплавов системы Li–Pb обсуждаются в монографии Белащенко [179]. На основании формы кривых радиального распределения атомов делается вывод о значительном преобладании в первой координационной сфере вокруг данной частицы атомов другого компонента, расстояния между чужеродными атомами уменьшаются по сравнению со средними расстояниями в чистых компонентах.

В рамках структурных исследований основные эффекты, характеризующие отклонения системы от неупорядоченного расположения атомов, связываются, прежде всего, с переносом заряда, авторы ряда работ не склонны постулировать наличие в жидкой фазе кластеров Li_4Pb или им подобных. Из структурных данных следует, что каждый атом свинца при составе сплава, соответствующем этому соединению, в среднем окружен десятью атомами лития. Тем не менее, при описании концентрационной зависимости термодинамических функций жидких сплавов системы Li–Pb применяются модели ассоциированных растворов. Следует иметь в виду, что при этом нет необходимости допускать существование индивидуальных молекул. Области сплава, обладающие химическим ближним порядком, описываются как ассоциаты вполне определенного состава. Ассоциаты находятся в состоянии стационарного динамического равновесия с неассоциированными атомами, причем это равновесие подчиняется закону действующих масс. Время жизни ассоциатов должно лишь на 2–3 порядка превышать время существования группировок при случайных флуктуациях или длительность контакта диффундирующих частиц. В первом приближении раствор,

состоящий из ассоциатов и исходных компонентов, можно считать идеальным, поскольку энергия взаимодействия между его частицами значительно меньше энергии образования ассоциативных комплексов. В этом случае задачей модели применительно к конкретной системе является определение состава и числа ассоциатов, их термодинамических характеристик.

При применении модели идеального ассоциированного раствора (ИАР) к жидким металлическим системам с отрицательными отклонениями от идеального поведения достаточно учитывать образование ассоциатов только разнотипных атомов [153, 180]. Для жидких сплавов лития со свинцом число и состав ассоциатов выбирали на основании неформального анализа результатов расчета, принимая во внимание среднеквадратичные отклонения для $\Delta G^{\text{изб}}$ и ΔH . Экспериментальные погрешности определения интегральных свойств значительно превышают вычислительные погрешности и погрешности метода расчета при пользовании моделью ИАР. Поэтому не имело смысла улучшать описание концентрационной зависимости термодинамических функций в пределах ошибки их экспериментального определения путем введения новых ассоциатов [181, 182]. Для системы Li–Pb (1073 K) лучшие результаты были получены с учетом ассоциатов $\text{LiPb} + \text{Li}_3\text{Pb} + \text{Li}_5\text{Pb}$ [181]. При этом стандартные значения энергии Гиббса образования ассоциатов $-\Delta G_T^\circ$ ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) равны соответственно 46.7, 100.6, 121.2. Стандартные энтальпии образования $-\Delta H_T^\circ$ ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) равны 50.8, 137.2, 195.4. Попытки учета многоатомных ассоциатов, точно совпадающих по стехиометрии с соединениями в твердой фазе (например, Li_7Pb_2), не дали положительных результатов.

Пока нет достаточных экспериментальных доказательств одновременного существования в расплаве трех или более ассоциатов различного состава. Даже наличие двух ассоциативных форм далеко не всегда можно обосновать должным образом. Большей частью фиксируется характерный для данной системы доминирующий ассоциат определенного состава. В связи с этим некоторые преимущества имеет модель регулярного ассоциированного раствора (РАР), позволяющая благодаря дополнительным подгоночным параметрам описать термодинамические свойства системы, постулируя существование минимального числа ассоциатов. При расчетах в рамках модели РАР можно исходить из энтальпии смешения жидкого сплава, представляя ее как сумму двух вкладов:

$$\Delta H = \Delta H^{\text{acc}} + \Delta H^{\text{рег}}.$$

Первое из слагаемых, ΔH^{acc} , обусловлено образованием ассоциатов определенного состава, а второе, ΔH^{reg} , учитывает взаимодействие между отдельными свободными атомами, не связанными в комплекс, и взаимодействие этих атомов с ассоциатами. Взаимодействие между ассоциатами обычно не принимается во внимание. Если наряду с калориметрическими определениями ΔH имеются данные об энтропии смешения ΔS , то эта величина также может быть представлена в виде суммы двух слагаемых. Одно из них будет связано с энтропией образования ассоциатов, а второе обусловлено различными конфигурационными возможностями частиц. Математическая сторона применения модели РАР к системам с одним или двумя ассоциатами подробно рассмотрена Соммером.

В уже упоминавшейся работе [172] с помощью модели РАР описана концентрационная зависимость энтальпии смешения жидких сплавов лития со свинцом (1000 К) с учетом только одного ассоциата Li_7Pb_2 . Математическая задача свелась к определению константы равновесия реакции образования (диссоциации) комплекса и двух параметров взаимодействия, отражающих образование комплекса и регулярное поведение раствора. По данным работы [172] максимальная степень ассоциации при стехиометрическом составе Li_7Pb_2 равна 85%.

Соммер [183] при описании системы Li-Pb с помощью модели РАР использовал не только калориметрические данные [172], но и результаты измерений методом ЭДС [167]. Максимальная степень ассоциации получена равной 83%, константа образования ассоциата Li_7Pb_2 — 2045.

Следует отметить, что присутствие ассоциатов в жидкой фазе можно рассматривать как необходимое, хотя и недостаточное условие легкого перехода системы в стеклообразное состояние [183, 184].

В работе [185] концентрационная зависимость термодинамических функций жидких сплавов системы Li-Pb , по данным ряда авторов [170–173] описана с помощью комплексной модели Хоха — Арпсхофена [186]. Модель особенно пригодна для энтальпии смешения, отклонения от характерной параболической зависимости которой

$$\Delta H = \Omega x_1(1 - x_1)$$

описываются с учетом ассоциационных эффектов (Ω — параметр взаимодействия для рассматриваемой бинарной системы). Понятие «комплекс», которым оперируют авторы модели [186], не всегда полностью совпадает с понятием «ассоциат», используемым в моделях ИАР или РАР. Главная задача модели Хоха — Арпсхофена заключа-

ется в уменьшении подгоночных параметров при описании экспериментальных данных по сравнению с другими моделями, основанными на учете явлений ассоциации.

Модель ассоциированных растворов применительно к жидким металлическим системам постоянно совершенствуется, предлагаются новые способы определения параметров модели [187, 188].

Наряду с данными о стехиометрии твердых фаз и результатами термодинамических и прямых структурных исследований расплавов о наличии ближней упорядоченности и составе ассоциатов можно судить на основании анализа концентрационной зависимости ряда других структурно-чувствительных свойств. К их числу относятся электрическая проводимость (удельное сопротивление), термоэлектродвижущая сила, коэффициент Холла, сдвиг Найта, вязкость, диффузия, магнитная восприимчивость. Некоторые из этих свойств изучены для жидких сплавов лития со свинцом.

Нгуэн и Эндерби [189] обнаружили, что электропроводимость жидких сплавов системы Li–Pb показывает острый минимум вблизи состава Li_4Pb . Аналогичные результаты позднее получили Мейер с соавторами [190], острый пик удельного электрического сопротивления обнаружен при содержании свинца в сплаве, равном 21 мол.% (рис. 3.29). Измерения проводили контактным методом, описанным в работе Ван дер Мареля и соавт. [191].

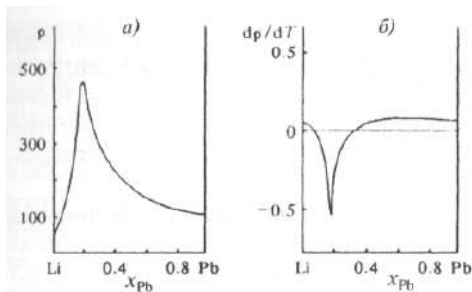


Рис. 3.29

Зависимость удельного электрического сопротивления ρ (мкОм·см) (а) и его температурного коэффициента dp/dT (мкОм·см·К⁻¹) (б) от состава сплава при 823 К по данным работы [190]

Расплавленные металлические системы, отвечающие по составу соединениям Li_4Pb , Li_3Bi , KPb и им подобным, могут быть отнесены к категории жидких полупроводников. Их природа обсуждается в монографиях Глазова с сотрудниками [192], Катлера [193], ряде обзорных

работ [194–196]. Жидкие полупроводники близки по ряду свойств к растворам металлов в расплавленных солях и отличаются от них лишь степенью ионности химической связи в стехиометрических жидких соединениях.

С ростом температуры структурный порядок в жидком сплаве уменьшается, постепенно восстанавливается металлический характер проводимости. На это указывают отрицательные значения температурного коэффициента и острый пик dp/dT при стехиометрическом составе (рис. 3.29). Пока нет единого подхода к количественной оценке наблюдаемой зависимости ρ и dp/dT от состава жидкого сплава в системе Li–Pb. Аналогичной формы кривые ρ – x и dp/dT – x установлены для ряда других сплавов лития, в частности, для описанной в предыдущем разделе системы Li–Sn.

Учет частичной локализации валентных электронов на более электроотрицательных атомах позволил теоретически получить для жидких сплавов лития со свинцом отрицательные значения dp/dT при $x_{Li} = 0.8$, близкие к экспериментально установленным [197]. Хошино и Юнг [198] также показали, что изменение электропроводимости жидких сплавов системы Li–Pb при изменении состава можно объяснить и с других позиций — с учетом существования в расплаве молекулородных группировок Li_4Pb . Развиваемый авторами подход позволяет качественно обосновать отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления вблизи $x_{Li} = 0.80$ и изменение знака термоэлектродвижущей силы в этой же области составов.

Представления о молекулородных группировках Li_4Pb позволили Хошино и Юнгу [199] рассчитать величину интегральной энтропии смешения, причем полученные значения ΔS достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. При расчетах использовалось представление о псевдобинарной смеси жестких сфер. Избыточный молярный объем жидких сплавов авторы оценивали на основании данных работы [176].

Вся совокупность изученных разнообразных свойств жидких сплавов системы Li–Pb указывает на резко выраженную локальную упорядоченность вблизи состава, соответствующего соотношению молярных долей лития и свинца, равному 4:1. Физические процессы, лежащие в основе этого явления, с различных точек зрения анализируются в целом ряде работ [152, 200, 201].

Наиболее простым способом получения сплавов лития со свинцом является электролиз расплавленных солей с жидким свинцовым катодом [202].

Процесс сплавообразования при выделении лития на жидком свинцовом катоде изучен весьма подробно [203]. Разряд ионов лития и образование сплава следует рассматривать как единый электрохимический акт. На потенциал выделения лития на жидком свинцовом катоде значительное влияние оказывает величина деполаризации, определяемая термодинамическими характеристиками образующегося сплава. Потенциал E (В) разложения индивидуального хлорида лития в расплавленном состоянии в интервале температур 1000–1300 К описывается уравнением:

$$E = 3.962 - 0.543 \cdot 10^{-3} T.$$

При температуре плавления LiCl (883 К) $E = 3.483$ В: Экспериментально определенная величина потенциала выделения лития из расплава LiI–LiF эвтектического состава (30.5 мол.% LiF, т. пл. 773 ± 1 К) на индифферентном твердом катоде (Mo, Ni) при 823 К равна — 3.56 В.

Подробные сведения о получении сплавов системы Li–Pb электролизом расплавленных электролитов LiCl–LiF и LiCl–KCl содержатся в обзоре [164]. Там же приводятся сведения о величине выхода по току при получении жидких сплавов системы Li–Pb, коэффициенты диффузии лития в жидком свинце, оптимальных величинах плотности тока в зависимости от температуры и природы электролита.

В заключение отметим, что изучение свойств жидких сплавов лития со свинцом, как и сплавов систем Na–Pb, K–Pb, Rb–Pb, полностью подтверждает высказанное Н. С. Курнаковым в одной из своих ранних работ [130] мнение о сложном характере взаимодействия между компонентами в этих системах. Жидкие сплавы щелочных металлов со свинцом наглядно иллюстрируют представления о ближайшем порядке в металлических системах, наличие которого подтверждается комплексом дифракционных, термодинамических и физико-химических исследований.

4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV A (14-й) ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ И ДРУГИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ ЭНЕРГИИ

4.1. ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Химические источники тока (ХИТ) существуют и используются более 215 лет [205]. До середины XIX в. ХИТ оставались единственным поставщиком электроэнергии. Значение ХИТ резко возросло в начале XX в. в связи развитием автомобильного транспорта и радиотехники и начиная с 50-х гг. XX в. в связи с потребностями ракетной и космической техники, а также микроэлектроники. Этапы развития первичных (гальванических элементов) и вторичных (аккумуляторов) ХИТ описаны неоднократно, в частности в монографии [206], в учебном пособии [207].

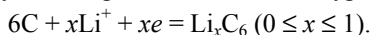
Химические источники тока с анодом на основе лития или его сплавов появились в начале 70-х гг. XX в. и в дальнейшем развивались по двум направлениям: ХИТ с апротонными (неводными) электролитами и ХИТ с расплавленными электролитами. При контакте с водными растворами литий разлагает воду с выделением водорода.

Как известно, литий отличается рекордно высокой теоретической удельной емкостью ($3.83 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и весьма высоким отрицательным электродным потенциалом по водородной шкале (-3.045 В). Применение лития в ХИТ привело к значительному повышению их удельной энергии по сравнению со всеми известными ранее ХИТ. Возможность создания первичных ХИТ с неводными электролитами основывается на двух фактах: поверхность литиевого электрода в апротонном растворе покрывается тонкой пассивной пленкой, обладающей свойствами твердого электролита с проводимостью по ионам Li^+ , причем образующаяся пленка не препятствует анодному растворению лития, но предотвращает взаимодействие его с электролитом, т. е. предотвращает саморазряд [208]. Однако попытки создания аккумуляторов с литиевым анодом или анодом на основе лития и апротонным электролитом показали, что защитная пленка, обеспечивающая сохранность лития в электролите, при циклировании анода играет отрицательную роль, не позволяет получить компактный осадок лития [209]. Коренной перелом в создании перезаряжаемых ХИТ с участием лития наступил только тогда, когда было обнаружено, что

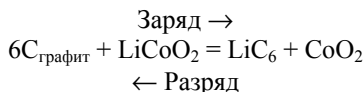
графит благодаря своей слоистой структуре способен к обратимой интеркаляции лития из неводных растворов [210]. Это создало основу для появления нового класса вторичных источников тока — литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Впервые промышленное производство малогабаритных ЛИА было начато японскими и американскими фирмами в 1991 г. [211]. В основу их разработки легли исследования преимущественно японских ученых, установивших, что некоторые формы углерода способны к обратимому интеркалированию лития и могут быть использованы как материал отрицательного электрода.

Таким образом, в ЛИА в качестве отрицательного электрода используется не металлический литий или его сплав с кремнием, алюминием или другими элементами, а интеркаляционное соединение углерода с литием. Объем большинства графитизированных материалов при внедрении лития изменяется не более чем на 10%. При разряде аккумулятора на отрицательном электроде происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала и его интеркаляция в положительный электрод, представляющий собой композит, включающий оксиды переходных металлов или другие соединения, способные к интеркаляции лития, и проводящие добавки [212–214]. Следует отметить, что совершенствование литий-ионных батарей, выбор наиболее эффективных анодных и катодных материалов, способных к интеркаляции и деинтеркаляции лития, — все это стало одной из самых актуальных проблем современных материаловедения и прикладной электрохимии. О большом интересе к этим вопросам можно судить хотя бы по тому, что в обзоре «Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries» [215] содержится 1041 ссылка на оригинальные работы, преимущественно опубликованные в период с 1987 по 1997 гг. В обзоре «Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов» [216] имеются ссылки на 696 работ.

Таким образом, в ЛИА анодным материалом является соответствующим образом обработанный углеродный материал, чаще всего графит. Токообразующий процесс описывается уравнением:



Теоретическая интеркаляционная емкость графита, соответствующая формуле LiC_6 , составляет $372 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В качестве катодного материала первоначально применялся литированный оксид кобальта — $LiCoO_2$. Идеализированная схема цикла заряд-разряд сводится к следующей реакции:



Электролитом служит апротонный растворитель с добавлением солей лития.

До настоящего времени графит остается одним из наиболее широко применяемых анодных материалов. Удельная энергия литий-ионного аккумулятора в традиционном исполнении лежит в пределах $150\text{--}200 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Для графитового электрода имеются ограничения в температурном интервале эксплуатации, что связано с процессами, протекающими как при низких, так и при высоких температурах [217].

Как уже отмечалось, основной задачей данной монографии является анализ сведений о термодинамических свойствах систем, образованных литием с элементами IV A (14-й) группы периодической системы. Эти свойства прежде всего принимаются во внимание при выборе материалов для анодов ЛИА, обладающих более высокими электрохимическими характеристиками по сравнению с традиционными графитовыми анодами. Катодные материалы рассматриваться нами не будут.

Анодные материалы для ЛИА. Кремний, его сплавы, композиты

Сразу после начала промышленного производства литий-ионных аккумуляторов (1991 г.) появилось большое число исследований, направленных преимущественно на поиск новых анодных и катодных материалов с целью повышения эксплуатационных характеристик аккумуляторов и расширения благодаря этому областей их применения. Начиная с 1997 г. опубликован ряд исследований, в которых указывалось на перспективность использования в качестве анодного материала кремния или кремнийсодержащих композитов. Наиболее богатое литием соединение $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) имеет уникально высокую теоретическую удельную емкость, равную $4200 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Однако при внедрении лития в кристаллический кремний с образованием сплава происходит очень сильное, почти трехкратное, увеличение удельного объема, что неприемлемо при конструировании литий-ионных аккумуляторов. В самом конце XX в. появились сообщения, что наноструктурированные материалы на основе кремния обладают достаточной стойкостью по отношению к механическому разрушению при многократном циклировании. Это привело к огромному росту исследований в области кремнийсодержащих анодных материалов

для литий-ионных аккумуляторов, опубликованных за последние 15 лет. В рамках небольшой монографии рассматривать всю массу экспериментальных работ не представляется возможным. Мы остановимся на некоторых обзорах и отдельных оригинальных исследованиях.

В обзорах [213, 218], в частности, обсуждается вопрос о введении частиц кремния размером до 80 нм в материал анода. Электроды, изготовленные из смеси такого порошка с сажей, имели практическую энергоемкость $1700 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после десятого и $1300 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после двадцатого циклов.

В обзоре [219] цитируется большое число работ, в которых кремний используется в виде тонких пленок, композитных материалов, керамических анодов (50 мас.% Si). В обзоре [220] специальный раздел посвящен кремнийсодержащим анодным материалам. Обсуждаются способы получения и оптимальный состав композитов системы углерод-кремний-кислород, а также композиты, содержащие только кремний и углерод. Рассмотрено электрохимическое поведение интерметаллида Mg_2Si . Механизм внедрения лития в него близок к механизму интеркаляции лития в графитизированный углерод. Однако, несмотря на высокие значения начальной емкости, электроды из силицида магния быстро деградировали и полностью теряли способность запасать литий после десяти зарядно-разрядных циклов. В заключительной части обзора авторы отмечают, что кремний является одним из наиболее перспективных анодных материалов благодаря высокому значению теоретической удельной емкости. В то же время необходимы дальнейшие исследования в этой области, так как в большинстве публикаций того времени (2005 г.) высокие разрядные характеристики относятся к первым десяти-двадцати циклам.

Имеющиеся опубликованные данные позволяют заключить, что кремний пока может лишь использоваться в качестве добавки к углеродным материалам. Присутствие равномерно распределенных зерен кремния в углеродном аноде заметно повышает его электрохимические характеристики.

Скундиным [221] преимущественно анализируются экспериментальные исследования, опубликованные в 2002–2004 гг. Отмечается, что для повышения интеркаляционной (обратимой) емкости отрицательных электродов, изготовленных из угольных материалов, целесообразно введение в них кремния или его соединений. Поскольку можно считать установленным, что литий не внедряется в крупнокристаллический кремний при температуре эксплуатации литий-ионных аккумуляторов, он используется в аморфном состоянии. Для

аморфизации кремния его получают в виде тонких пленок на различных подложках или в виде композитов с углеродом, карбидом кальция, металлами. Тонкие пленки кремния на различных металлах (например: никель, медь) могут быть получены с помощью вакуумного напыления или другими известными методами. Композиты кремния получают преимущественно с использованием механо-химических методов. Оригинальное решение предлагается в работах [222, 223], электроды из кремния имеют пористое углеродное покрытие, стабилизирующее аморфную структуру кремния.

Авторы обзора [224] отмечают, что хотя в качестве отрицательного электрода коммерческое применение находят лишь различные виды углеродных материалов (2002–2004 гг.), масштабы работ по использованию в качестве анодного материала кремния, различных его соединений, аморфных сплавов с другими металлами существенно расширились (имеются в виду зарубежные лаборатории). Кремний и его соединения относятся авторами [224] к числу важнейших альтернативных материалов для анодов литий-ионных аккумуляторов.

В весьма информативном обзоре [225] значительное внимание уделяется использованию в качестве анодного материала в ЛИА кремния, его двойных сплавов Si–M (M: Mg, Al, Sn, Zn, Ag, Fe, Ni, Mn), тройным сплавам Si–Al–M.

В обзоре [226] обсуждается применение наноструктурированного кремния в различных видах для изготовления анодов литиевых батарей высокой емкости. Рассмотрено использование тонких пленок кремния или его сплавов с рядом металлов, кремниевых нанопроволоки или нанотрубок, этих же изделий из композитов, включающих кремний. В заключительной части обзора авторы отмечают, что при применении тонких пленок кремния может быть достигнута емкость $2000\text{--}2500 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при хорошей воспроизводимости зарядно-разрядных кривых при циклировании.

В уже упоминавшемся обзоре [216] изложены основные принципы работы и современные тенденции в создании аккумуляторов нового поколения. В отдельном разделе суммируются сведения о материалах на основе кремния для отрицательных электродов. Обсуждаются тонкопленочные электроды из аморфного кремния, композиции, включающие дисперсный кремний и другие материалы, преимущественно углерод, методы получения композитов. В заключительной части обзора автор отмечает, что из большого многообразия материалов, предложенных в последние годы для отрицательного электрода ЛИА, наиболее перспективными являются материалы на основе аморфного кремния или композитов кремний-углерод.

В обзоре Лианга с соавторами «Материалы на основе кремния как аноды высокой емкости для следующего поколения литий-ионных батарей» [227] содержится полный и всесторонний анализ проблемы использования кремнийсодержащих материалов для анодов литий-ионных аккумуляторов. Обсуждаются: наноструктурированные кремниевые аноды, композиты кремний-углерод с аморфным углеродом, графеном, углеродными нанотрубками или волокнами, композиты на основе сплавов кремния с германием, композиты кремний-диоксид титана, кремний-нитрид титана. Для большого числа электрохимических систем с участием кремния приводятся их характеристики и рекомендуемые методы синтеза. В заключительной части обзора [227] формулируется ряд конкретных задач, которые необходимо решить, прежде чем начнется практическое использование кремниевых или кремнийсодержащих анодов в литий-ионных аккумуляторах.

В очень обстоятельном узкопрофилированном обзоре «Кремниевая нанопроволока для анодов литиевых батарей» [228] обсуждаются изготовление кремниевой нанопроволоки, электрохимические характеристики взаимодействия кремния с литием, процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития в анодный материал.

Кремнийсодержащие анодные материалы обсуждаются также в «мини обзоре» [229]. Наряду с кремнием авторы приводят электрохимические характеристики ряда других элементов в случае использования их в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах: Ge, Sn, P, Sb, Pb. По величине емкости на единицу массы ($\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) все эти элементы значительно уступают кремнию. По величине емкости, отнесенной к единице объема ($\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^{-3}$), различия меньше, но все же наибольшей величиной ($2400 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^{-3}$) обладает кремний. В работе анализируются зарядно-разрядные кривые для порошкообразного кремниевого анода, пути повышения энергетических характеристик литий-ионных аккумуляторов с кремнийсодержащими анодами.

В целом ряде работ отечественных авторов изучалось применение тонкопленочных кремниевых анодов и кремнийсодержащих композиционных материалов, перечень работ содержится в обзорах [216, 230]. Очень кратко остановимся на некоторых работах последних лет. Отмечается, в частности, что электроды из композита кремний-углерод, изготовленные методом послойного магнетронного распыления компонентов, более устойчивы при циклировании по сравнению с электродами из аморфного кремния. Углеродные слои препятствуют раз-

рушению композитных электродов при циклировании. Углеродный под-слой улучшает адгезию композита кремний-углерод к подложке [231]. Перспективным является изготовление электродов из пористого кремния. Пути повышения электрохимических характеристик тонкопленочных электродов из аморфного кремния рассмотрены в работе [232]. Экспериментально установлено, что предварительный отжиг кремниевых электродов в вакууме при 753 К приводит как к увеличению разрядной емкости, так и к существенному снижению деградации при циклировании.

В работе [233] изучены композитные пленки для анода литий-ионного аккумулятора, содержащие кремний, кислород и углерод. В такого рода композитах расширение — сжатие при интеркаляции и деинтеркаляции лития становятся менее заметными за счет большого числа дефектов в структуре. Содержание кислорода в пленках аморфного кремния составляло от 0 до 25 ат.% и углерода от 0 до 5 ат.%. Циклирование проводилось в гальваностатических условиях, плотность тока для кремнийсодержащего электрода составляла $1.0 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. В работе показано, что пленки аморфного кремния, имеющие в своем составе одновременно кислород и углерод, сохраняют высокую емкость до 300 циклов заряд-разряд. Изучены были также тонкопленочные электроды, состоящие из чередующихся слоев кремния и окисленного кремния (SiO_2) [234]. В развитие этого направления исследований методом магнетронного напыления были получены тонкопленочные композиты на основе системы кремний-кислород-алюминий [235]. Кремнийсодержащие композитные пленки, имеющие в своем составе 70–80 ат.% Si, 8–14 ат.% O и 5–10 ат.% Al и изготовленные в виде слоистых структур, показали устойчивое циклирование при обратимой емкости до 80% от ее теоретического значения.

Работа [236] посвящена особенностям деградации кремниевых электродов при циклировании. Авторы предприняли попытку на основании как собственных экспериментальных данных, так и имеющихся в литературе сведений математически выразить зависимость между исходной емкостью кремниевого электрода (Q_0) и его емкостью (Q) после определенного числа циклов с привлечением двух эмпирических коэффициентов. Полученное уравнение описывает ситуацию, когда деградация электродов связана с потерей активного вещества при циклировании, но при этом действуют факторы, приводящие к некоторому замедлению деградации.

Цикл исследований в области совершенствования анодных материалов для литий-ионных источников тока выполнили Попович, Онищенко и их соавторы [237–242]. В работе [237] методом магнийтермического восстановления SiO_2 в условиях механоактивации по-

лучен нанодисперсный порошок кремния, пригодный для изготовления композитных анодных материалов углерод-кремний. Предполагается, что углерод выступает в роли матрицы, а кремний в роли наполнителя (активной фазы). Исследования [238, 239] посвящены разработке метода получения углерода путем пиролиза растительного сырья. Преимущественный размер зерен углерода 1.0–4.5 мкм, порошок рентгеноаморфный, обладает высокими электрохимическими и электрофизическими характеристиками. Пригодность порошка для применения в качестве материала для анодов подтверждена в производственных условиях (завод TSE, Южный Китай). В работах [240–242] описана предлагаемая авторами новая энергосберегающая технология получения анодных композитных материалов системы углерод-наноразмерный кремний.

Серия работ в области изучения кремнийсодержащих анодов выполнена Куксенко с соавторами [243–250]. Автором [243] показано, что путем измельчения компонентов в высокоскоростной шаровой вибромельнице можно получить композиты «высокодисперсный кремний-графит», которые имеют повышенную обратимую удельную емкость ($445 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) при эффективности первого цикла 92.6%. В работе [244] проведен сравнительный анализ микро- и нанокремниевых порошков без углеродного покрытия и при его наличии для анодов литий-ионных аккумуляторов. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют, что углеродное покрытие кремниевых наночастиц резко повышает кулоновскую эффективность первого и последующих циклов, а также улучшает сохраняемость обратимой емкости при длительном циклировании. В работе [245] продолжено изучение электрохимического поведения микро- и нанопорошков кремния с нанесенным различными методами углеродным покрытием в качестве активных материалов отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. Электрод с покрытыми углеродом наночастицами кремния имеет высокую обратимую удельную емкость $2029 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, эффективность первого цикла 81.3% и сохраняемость обратимой емкости 90.8% после 100 циклов при низкой накопленной необратимой емкости. В работах [246–249] частично повторяются и расширяются сведения о поведении смесей нанопорошков кремния и графита различных марок в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов. Для получения анодов с высокой нагрузочной емкостью целесообразно использовать электроды с керамическим каркасно-упорядоченным композитом «нано-Si/SiO₂/твердый углерод» и применять в качестве электролита сложную смесь на основе LiPF₆ [250].

Приведем в качестве примера применения кремния в ЛИА еще несколько исследований.

В работе Ванга с соавторами [251] синтезированы аморфные Si/C многослойные пленки на медной подложке и изучено их электрохимическое поведение в процессах заряд-разряд при различных токах нагрузки. Результаты показали высокую начальную емкость ($3107 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и высокую кулоновскую эффективность первого разряда, отмечается перспективность Si/C многослойных тонких пленок в качестве анодного материала. В работе [252] исследовалось электрохимическое поведение толстых нанокремниевых композитов с графеном в качестве проводящей добавки. Ге с соавторами [253] описали способ приготовления наночастиц пористого кремния и обсудили возможность их применения в качестве анодного материала. В работе [254] предлагается использовать метод молекулярного наслаивания для изготовления кремниевых нанокомпозитов высокой емкости. В одной из работ [255] рассмотрен вопрос о путях снижении стоимости углеродных материалов для изготовления нанокомпозитов Si/C для литий-ионных батарей. Опубликованы данные [256] о напряжении (stress), возникающем в кремниевых электродах в зависимости от содержания в них лития (Li_xSi , $1.1 \leq x \leq 2.4$) при различной скорости заряда. Отмечается возможность улучшения характеристик кремниевых анодов путем покрытия их слоем Cu_2O [257].

Весь раздел монографии, относящийся к применению кремния, его сплавов и композитов в качестве анодного материала будущих поколений ЛИА не претендует на полноту охвата материала в этой области, а имеет целью показать масштабы проводимых исследований, их сложность и разнообразие.

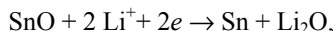
Анодные материалы для ЛИА. Олово, его сплавы и композиты

Наряду с кремнием, в качестве перспективного материала для повышения параметров ЛИА путем замены углеродсодержащих анодов рассматриваются олово, его сплавы и соединения. Приведем важнейшие характеристики таких анодных материалов, как углерод и олово.

Материал	C	Sn
Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	2.25	7.2
Литийсодержащая фаза	LiC_6	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$
Теоретическая удельная емкость, $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$	372	994
Теоретическая плотность заряда, $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$	837	7246
Изменение объема при внедрении лития, %	12	260
Потенциал относительно лития, В	0.05	0.6

Подробное рассмотрение опубликованных в 1997–2014 гг. экспериментальных исследований, касающихся применения различных оловосодержащих материалов в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов, не входит в нашу задачу, число таких работ, опубликованных за относительно небольшой промежуток времени, очень велико. С различной степенью полноты экспериментальные исследования суммированы в работах [213–221, 224, 225, 258–260]. Кратко остановимся на основных направлениях исследований и в качестве примера упомянем отдельные работы. Целесообразно выделить три основных направления исследований: оксиды олова и оксидные композиты; металлические системы; прочие материалы, композиты с участием углерода.

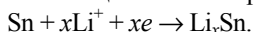
Одной из первых и, вероятно, наиболее цитируемой была работа Идоты с соавторами [261], в которой предлагалось использовать аморфные композиты, содержащие оксид олова(II). Общая формула таких материалов SnM_xO_y (M—B, P, Al). В качестве примера можно привести соединение $\text{SnB}_{0.56}\text{P}_{0.40}\text{Al}_{0.42}\text{O}_{3.6}$. В иностранной литературе этот материал получил аббревиатуру TCO (tin composite oxide). Оксиды стеклообразующих компонентов (B, P, Al) вместе с оксидом лития — продуктом катодной поляризации электродов по реакции



создают аморфную матрицу, которая стабилизирует наночастицы олова, предотвращая их коалесценцию. Механизм внедрения лития в различные оксидные структуры, содержащие олово, изучен в большом числе экспериментальных исследований [262–279].

С помощью различных методов исследовались материалы с участием SnO , SnO_2 , LiSnO_3 , SnSiO_3 , стекла системы $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, другие композиции. Принято считать, что общая модель процессов с участием оксидов олова включает две стадии:

- восстановление оксидов олова(II) и (IV) при первой катодной поляризации с образованием дисперсных частиц олова и оксида лития;
- внедрение лития в частицы олова с образованием сплава



Коэффициент x , как уже отмечалось, может достигать величины 4.4, образовавшийся на первой стадии оксид лития в значительной мере способствует стабилизации частиц олова.

В работе [265] рассмотрено применение тонких пленок из кристаллического SnO_2 как отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. При циклировании (свыше 100 циклов) достигается обратимая емкость свыше $500\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Первый цикл связан с образованием металлического олова и аморфного оксида лития. Поведение

SnO_2 в качестве анодного материала изучалось также в работах [266–272].

Фостером с соавторами [273] исследовано приготовление нанокомпозита из оксида лития и олова путем взаимодействия SnO с Li_3N . В работе Моримото и др. [274] аморфная композиция $50\text{SiO}_2 + 50\text{SnO}$ (мол.%) готовилась в виде порошка механическим растиранием в атмосфере азота. Получаемая композиция испытывалась в качестве анодного материала. В работе [275] изучались стеклообразные композиты, содержащие в различных соотношениях оксиды SnO , B_2O_3 , P_2O_5 . При первом разряде, как выше уже отмечалось, образуются Li_2O и олово в дисперсном состоянии.

В серии работ Куловой с соавторами [276–279] изучен процесс интеркаляции лития в наноструктурированные пленки смешанных оксидов олова(IV) и титана(IV). С помощью рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии было установлено, что исходные пленки состоят из твердого раствора $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ со структурой рутила и аморфного оксида олова, обогащенного ионами Sn. В результате первого цикла происходит восстановление аморфной фазы оксидов до металлического олова, распад твердого раствора $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$, диспергирование до рентгеноаморфности SnO_2 и выпадение отдельной фазы TiO_2 со структурой рутила. Авторами делается вывод, что литий обратимо внедряется в металлическое олово с образованием фазы Li_xSn и в дисперсную фазу с образованием Li_xSnO_2 [276]. Более детальное потенциодинамическое исследование процессов внедрения и извлечения лития в композит, состоящий из SnO_2 (90 мол.%) и TiO_2 (10 мол.%), в растворе имида лития в диоксалане содержится в работе [277]. В заключительной части серии [279] авторы уточняют механизм протекающих на аноде процессов. При катодной поляризации материала указанного выше состава доминирующим является процесс образования металлического олова, а затем и интерметаллида Li_xSn , но при последующей анодной поляризации часть олова вновь окисляется, что эквивалентно обратимому внедрению лития в оксидную фазу.

Основная проблема, возникающая при использовании металлического олова в качестве анодного материала в источниках тока с апро-тонными электролитами, была известна еще до начала производства литий-ионных аккумуляторов. Она заключается в значительном увеличении объема сплава при внедрении лития в олово, что ведет к разрушению металлической матрицы. Известно, что устойчивость электрода в отношении такого разрушения повышается по мере уменьшения размера частиц олова и становится приемлемой при переходе к нанораз-

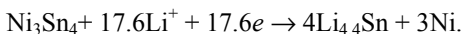
мерным объектам. Как уже выше отмечалось, для стабилизации наночастиц олова, образующихся при восстановлении его оксидов, применялись различные приемы, включая применение стеклообразных композиций. В большом числе исследований стабилизация наночастиц олова достигалась применением металлических сплавов [215, 260, 280, 281].

Получить ультрадисперсные порошки олова сложно [216], в ряде работ применялись тонкие пленки олова, нанесенные на различные матрицы, пористые структуры [282–286]. Куловой и Скундиным [287] показано, что анализ гальваностатических зарядно-разрядных кривых при определенном их построении позволяет сделать предварительные выводы о механизме деградации электрода при циклировании. Авторы [287] рассмотрели исходные экспериментальные данные относительно внедрения лития в наноструктурированные частицы олова, полученные корейскими исследователями [288]. Наблюдаемая сильная деградация (3.16% за цикл) связывается с укрупнением частиц по мере циклирования и переходу от наноструктуры к макроструктуре. По данным работы [288], при внедрении лития в наноструктурированное олово образуется последовательный ряд интерметаллических соединений (Li_2Sn_9 , LiSn , Li_7Sn_3), что отражается четкими ступенями на гальваностатических кривых. В дальнейшем гальваностатические кривые становятся монотонными.

К числу металлов, образующих с оловом интерметаллические соединения и обеспечивающих в разной степени стабильность его наноструктуры, относятся медь, никель, кобальт, железо, сурьма, другие металлы. Значительное внимание уделяется системе олово-медь [289–299]. Приводимый перечень работ отражает различные направления исследований этой системы, не претендуя на полноту охвата работ, в которых изучались аноды из сплава Sn-Cu применительно к литий-ионным аккумуляторам. Исходным анодным материалом служит в том или ином виде сплав, отвечающий по составу соединению Cu_6Sn_5 . Электрохимический процесс с участием этого соединения состоит из двух отчетливых стадий [290]. На первой стадии при разряде ионов лития сосуществуют Cu_6Sn_5 и тройная фаза типа Li_2CuSn . На второй стадии сосуществуют соединение Li_2CuSn , богатая литием фаза $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ и металлическая медь. В работе [290] рассмотрены также дальнейшие возможные трансформации. В целом ряде исследований [291–296] описаны различные способы приготовления исходного анодного материала Cu_6Sn_5 . Определенные преимущества имеют тонкопленочные электроды, состоящие из композита $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Sn}$ [216, 299]. Лучшие характеристики были у электродов из Cu_6Sn_5 , нанесенного на пористую медную подложку

[216, 297]. Начальная емкость таких электродов составляла более $490 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, после двадцати циклов — не менее $400 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

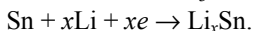
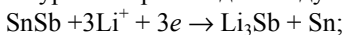
В ряде работ в качестве анодного материала испытывались сплавы системы никель-олово. В системе образуются три интерметаллических соединения: Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn_4 , наибольший интерес проявляется к соединению Ni_3Sn_4 [300–306]. Литий не взаимодействует с никелем, и при внедрении лития в сплав Ni_3Sn_4 наиболее вероятно следующая реакция [216]:



Никель образует самостоятельную фазу. Теоретическая удельная емкость, соответствующая этому процессу, составляет $730 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Реально достигаемая удельная емкость значительно ниже. В работе [301] показано, что для сплавов, содержащих 54 и 62 ат.% Sn, начальная удельная емкость не превышает $100 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. При содержании олова в сплаве 84 и 92 ат.% удельная емкость достигает $500 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Лучшие результаты получены при нанесении сплава в виде пленок. В работе [306] для нанесения пленок из сплава олово-никель применялся тартратно-трилонатный электролит, в качестве подложки служила медная фольга. Для пленок с содержанием 60 ат.% Sn (масса сплава $1.1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) на первых восьми циклах удельная емкость была близка к теоретической, в дальнейшем она снижалась и к двадцать пятому циклу составляла $520 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. По данным авторов [306] электроды способны выдерживать относительно высокие значения зарядно-разрядных токов без механических разрушений.

Ряд исследований [307–311] посвящен изучению сплавов системы Co–Sn в кристаллическом и аморфном состояниях. Каких-либо особенностей по сравнению со сплавами системы Ni–Sn не наблюдается. Лучшие результаты дает применение композитов CoSn_2 –Sn [311]. Неоднократно изучалось применение в качестве анодного материала сплавов системы Fe–Sn [312–315]. Как никель и кобальт, железо не образует сплавов с литием и выступает в качестве неактивного компонента. Из числа интерметаллических соединений олова с железом наибольший интерес представляет соединение FeSn_2 . Ранние работы по применению сплавов олова с железом в качестве анодных материалов обсуждаются в обзоре [220].

В работах [316–319] исследовались сплавы олова с сурьмой и композиты SnSb–Sn. Как отмечается Куловой [216], при внедрении лития в сплав олова с сурьмой происходят следующие процессы:



Такая схема подтверждается наличием соответствующих «площадок» на разрядно-зарядных кривых. Анодная экстракция лития протекает при потенциалах от 0.6 до 1 В. Суммарная обратимая емкость может достигать до $600 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [216].

Изучалась интеркаляция лития в тонкопленочные электроды на основе системы Sn–Si (толщина пленки от 0.35 до 1.8 мкм), которые готовились методом вакуумного напыления [320]. Без особых положительных результатов исследовались анодные материалы на основе систем Sn–Ca [321], Sn–Zn [322], Sn–Ce [323]. Механохимическим методом синтезировался и изучался в качестве анодного материала фосфид олова Sn_4P_3 [324].

Очень большое число исследований посвящено применению композитов, включающих углеродные материалы, преимущественно углеродные наноструктуры [325–338]. Изучались системы Fe–Sn–C [325–327], SnO_2 –C [328–330, 334–338], Sn–Co–C [331] SnSb–C [332]. В ряде работ изучено применение трехкомпонентных металлических систем олово-сурьма-никель [339], олово-медь-кобальт и олово-медь-железо [340], олово-сурьма-медь [341] олово-сурьма-кобальт [342]. Особо существенных результатов получено не было.

Большое внимание применению олова и его сплавов в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах уделено в обзоре Парка с соавторами [343].

В заключение раздела, относящегося к применению элементов IV группы в ЛИА, еще раз обратим внимание на три обзорных работы в этой области, опубликованных в 2015 г. Их полное библиографическое описание приводится во введении.

4.2. ТЕПЛОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С РАСПЛАВЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Общие сведения о тепловых источниках тока (ТХИТ) содержатся в монографии Кукоза с соавторами [344], справочнике [345], работах [346, 347]. Промышленный выпуск ТХИТ начался в конце 40-х гг. прошлого века, они предназначены для питания бортовой электронной аппаратуры ракетных систем различных классов. К ТХИТ предъявляются весьма жесткие требования, они должны выдерживать значительные механические воздействия, храниться и работать в разных климатических условиях при температурах от -60 до $+60^\circ\text{C}$, сохранять длительное время (более 20 лет) без потерь заданные электрические характеристики, иметь достаточно высокие удельные энергию и мощность, минимальные весовые и объемные характеристики. В ос-

нове ТХИТ лежат высокоактивные электрохимические системы с расплавленным электролитом. При температуре окружающей среды электролит находится в твердом состоянии, ионная проводимость его ничтожно мала, и система хранится длительное время. Активация продолжается от 0,1 до 3 с с помощью пиротехнических средств, электролит нагревается до 400–600°C, плавится, ТХИТ переходит в рабочее состояние.

В ТХИТ первого и второго поколений применялись кальциевые или магниевые аноды. В ТХИТ третьего поколения, которые начали разрабатываться в нашей стране в конце 80-х гг. прошлого века и используются в настоящее время [345, 346], в качестве отрицательного электрода (анода) нашли применение интерметаллические соединения лития с кремнием, устойчивые при рабочих температурах до 900 К. В качестве катодного материала применяется дисульфид железа FeS_2 — обогащенный природный серный колчедан. Электролитом служат относительно легкоплавкие смеси солей:

Состав, мол. доля	$T_{\text{пл}}, \text{K}$
0.58LiCl–0.42RCl	627
0.592LiI–0.291LiCl–0.117LiF	614
0.31LiCl–0.47LiBr–0.22LiF ⁺	704
0.025LiF–0.34KBr–0.635LiBr	553

В твердом состоянии соли имеют ничтожно малую проводимость ($10^{-6} \dots 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), саморазряд у ТХИТ практически отсутствует.

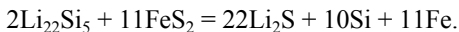
Литий-кремниевый электрод

Электрод на основе системы Li–Si широко использовался при разработке различных вариантов среднетемпературных ХИТ, активные исследования проводились начиная с начала 70-х гг. XX в. [348–362]. В частности, на основе системы Li,Si/ FeS_2 разрабатывался среднетемпературный перезаряжаемый химический источник тока для транспортных средств и были достигнуты определенные успехи, однако практическое применение эта система нашла как резервный тепловой химический источник тока [346, 347].

На рисунке 4.1 приводится зависимость потенциала литий-кремниевых элементов в разомкнутом состоянии при 700 К от состава в электролите LiCl–KCl (эвтектическая смесь). Сходные зависимости рассмотрены в главе 3, в разделе, где обсуждались термодинамические свойства сплавов системы Li–Si.

Элемент Li,Si/ FeS_2 с расплавленным электролитом LiCl–KCl при 723 К имеет теоретическую удельную энергию 944 Вт·ч·кг^{–1}, что в

два раза выше, чем у элемента $\text{Li}_3\text{Al}/\text{FeS}_2$ ($458 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$). Суммарная реакция элемента $\text{Li}_3\text{Si}/\text{FeS}_2$ записывается уравнением:



Чаще эта реакция пишется в несколько упрощенном виде:

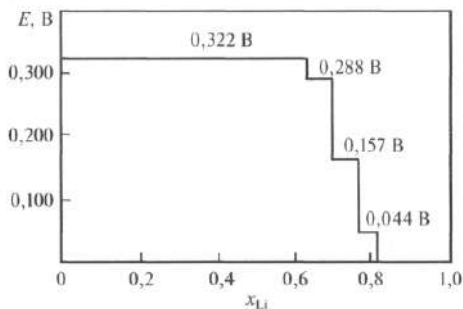
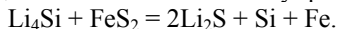


Рис. 4.1

Зависимость ЭДС цепи литий-кремний
от состава сплава при 700 К

В действительности процесс протекает по стадиям и является довольно сложным. Это видно из изотермического сечения при 723 К фазовой диаграммы $\text{Li}-\text{Fe}-\text{S}$, подробно рассмотренной в работе [348]. Математическая модель электрохимической системы $\text{Li}_3\text{Si}/\text{FeS}_2$ представлена в работе [349]. Растворимость Li_2S в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$ в интервале температур $410-590^\circ\text{C}$ описывается следующим уравнением [350] (T , К):

$$\ln x_{\text{Li}_2\text{S}} = -\frac{2950}{T} + 1.2.$$

Львовым с соавторами [361] получены разрядные кривые литий-кремниевых сплавов (65 ат. % Li) в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$ при 673 К, плотность тока составляла 38 и $575 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Из-за высокой плотности тока отчетливых плато на разрядных кривых не наблюдалось. Увеличение плотности тока приводит к уменьшению величины отбираемой емкости, процесс анодного растворения лимитируется диффузией атомов лития к поверхности электрода в твердой фазе.

В работе Протасова с соавторами [362] изучено анодное поведение сплавов $\text{Li}-\text{Si}$ ($0.50 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.74$) в расплавах $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ (573–673 К) и $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (673–723 К). Авторы использовали гальваностати-

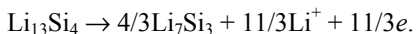
ческий метод в широком интервале плотностей тока, что позволяло оценить температурную зависимость коэффициента диффузии лития в твердых сплавах с кремнием. В пределах изученного интервала составов величина коэффициента диффузии лития практически не зависит от состава сплава и существенно выше коэффициента диффузии лития в сплавах с алюминием при сопоставимых температурах. Это свидетельствует об определенных преимуществах сплавов системы Li–Si при использовании их в качестве анодного материала по сравнению со сплавами системы Li–Al. В той же работе приводятся значения потенциала литий-кремниевых электродов в интервале температур 573–773 К ($0.50 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.79$) (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Зависимость потенциала литий-кремниевых электродов (E , В) в расплаве LiCl–KCl (относительно чистого лития) от состава сплава и температуры (T , К) по данным [362]

x_{Li}	Потенциал сплава при T , К				
	573	623	673	723	773
0.50	0.375	0.361	0.348	0.335	0.324
0.58	0.373	0.359	0.348	0.330	0.323
0.64	0.301	0.292	0.285	0.277	0.270
0.69	0.301	0.292	0.285	0.276	0.270
0.74	0.177	0.169	0.158	0.149	0.140
0.79	0.177	0.169	0.158	0.150	0.139

В работе [347] отмечается, что из-за повышенной склонности соединения $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ реагировать с влагой предпочтительно использовать в качестве электрода соединение $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Его разряд можно описать следующим образом:



В работе [347] большое внимание уделяется сопоставлению электрохимических характеристик электродов на основе конкурирующих систем Li–Al и Li–Si. Мы не приводим здесь различные разрядные характеристики, так как все они определяются начальным и конечным составом силицидов лития и могут быть легко рассчитаны исходя из их термодинамических свойств.

Электроды из сплавов литий-кремний-алюминий и литий-кремний-бор

Исхаковым с соавторами [363] изучено электрохимическое поведение сплавов системы Li–Si–Al в эвтектической смеси LiCl–KCl

при температурах 673–873 К. Исследовались сплавы трех составов (мас.%):

- 1) Li — 47, Si — 47, Al — 6;
- 2) Li — 30, Si — 50, Al — 20;
- 3) Li — 20, Si — 55, Al — 25.

Плотность сплавов соответственно составляла 1.46, 1.62 и 1.75 г·см⁻³. Разрядный ток от 0.1 до 2.5 А·см⁻². Фазовая диаграмма тройной системы литий-кремний-алюминий не обсуждается. При плотности тока 0.1 А·см⁻² на разрядной кривой имелись изломы, при более высоких плотностях тока никаких особенностей на кривых не наблюдалось.

В работе [364] изучено электрохимическое поведение сплавов системы Li–Si–B в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl. На разрядной кривой, полученной при плотности тока 5 мА·см⁻² (673 К), четко видны границы фазовых областей, образуемых интерметаллическими соединениями, содержащими все три компонента, что позволило оценить парциальные молярные термодинамические свойства лития в тройных фазах (рис. 4.2, табл. 4.2).

Таблица 4.2

Термодинамические характеристики для сплавов системы литий-кремний-бор при 673 К по данным [364]

Интервал состава	ΔG_{Li}	ΔH_{Li}	ΔS_{Li}
	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹
Li ₁₀ Si ₂ B–Li ₈ Si ₂ B	–9.62	–36.4	–39.9
Li ₈ Si ₂ B–Li _{5,7} Si ₂ B	–34.8	–60.0	–37.6
Li _{5,7} Si ₂ B–Li ₄ Si ₂ B	–44.5	–51.4	–10.3
Li ₄ Si ₂ B–Si ₂ B	–123.0	–135.2	–18.2

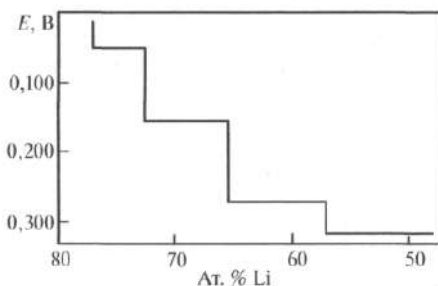


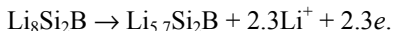
Рис. 4.2

Зависимость потенциала электрода Li–Si–B (относительно литиевого электрода сравнения) от содержания лития в сплаве при 673 К по данным работы [364]

Как видно из рисунка 4.2, первая стадия разряда может быть записана так:



Электрическая емкость, соответствующая этой стадии разряда, равна $1415 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$, она несколько меньше первой стадии разряда литий-кремниевых электродов. Вторая стадия разряда записывается так:



Емкость этой стадии разряда $1811 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, суммарная емкость для перехода $\text{Li}_{10}\text{Si}_2\text{B}$ в $\text{Li}_{5,7}\text{Si}_2\text{B}$ достигает $3226 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$. В работе [347] сопоставляются и обсуждаются разрядные характеристики электродов на основе систем Li-Si и Li-Si-B .

Зависимость электродного потенциала сплавов системы Li-Si-B от состава относительно литиевого электрода при 673 К приводится на рисунке 4.3. Позднее [365] электрохимическое поведение сплавов системы Li-Si-B (три состава) в расплавленных смесях LiCl-KCl и LiCl-KCl-CsCl изучено методом анодной хронопотенциометрии, определены величины коэффициентов диффузии лития в сплавах.

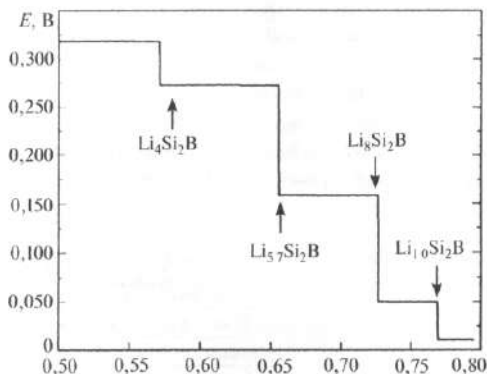


Рис. 4.3

Зависимость потенциала электрода Li-Si-B от содержания лития в сплаве при 673 К по данным работы [347]

Литий-германиевый электрод

В работе Григорьевой с соавторами [366] изучено электрохимическое поведение литий-германиевых сплавов при анодном разряде в эвтектических расплавах LiCl-KCl и LiCl-KCl-CsCl . Ниже приведены вероятные температуры плавления по данным справочника [367], составы и плотность изученных сплавов:

Номер сплава	$T_{пл}, K$	Молярные доли		Плотность, $г·см^{-3}$
		x_{Li}	x_{Ge}	
I	1023	0.80	0.20	2.09
II	1073	0.74	0.26	2.54
III	923	0.59	0.41	3.26

Рабочие электроды получали прессованием в инертной атмосфере порошков готовых сплавов в никелевые кюветы. Площадь рабочей поверхности 0.5 см^2 , толщина электродов 0.1 см .

В зависимости от температуры (T , K) получены следующие значения потенциалов сплавов (В) относительно литиевого электрода сравнения:

Номер сплава	Температура, K			
	523	623	673	723
I	0.14	0.14	0.13	0.13
II	0.23	0.23	0.22	0.22
III	0.44	0.44	0.43	0.43

На рисунке 4.4 приведены разрядные кривые в координатах Q (количество электричества, $Кл·г^{-1}$) — E (потенциал сплава, В). На кривых площадки, соответствующие границам фазовых областей, четко не проявляются, что, вероятно, связано с относительно высокой плотностью разрядного тока ($100\text{ мА}·\text{см}^{-2}$). По данным рентгеноструктурных исследований в сплавах надежно было выявлено только соединение $Li_{15}Ge_4$.

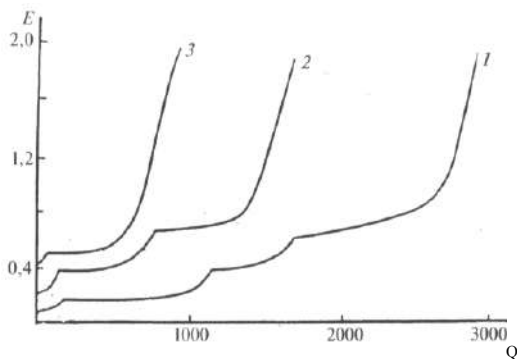


Рис. 4.4

Разрядные кривые для сплавов Li–Ge при различном составе:
 $1 — x_{Li} = 0.80$; $2 — x_{Li} = 0.74$; $3 — x_{Li} = 0.57$ при 723 K ; Q — количество электричества, $Кл·г^{-1}$; E — потенциал относительно литиевого электрода сравнения, В.

С помощью хронопотенциометрических измерений в работе [366] определены величины эффективных коэффициентов диффузии лития в сплавах (рис. 4.5). Величина энергии активации диффузии составляет 70 ± 10 кДж·моль⁻¹.

На основании проведенного исследования, принимая во внимание относительно высокие температуры плавления литий-германиевых сплавов, высокую подвижность лития в твердой фазе, низкую энергию активации процесса диффузии, авторы делают вывод о перспективности применения сплавов Li-Ge в качестве анодного материала для среднетемпературных ХИТ.

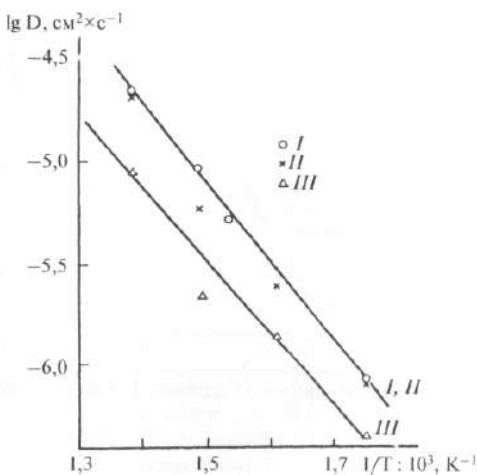


Рис. 4.5

Зависимость эффективного коэффициента диффузии лития от температуры (T , К) для литий-германиевых сплавов

В работе [347] приводится очень наглядная зависимость потенциала литий-германиевого электрода от состава при 673 К (рис. 4.6). Там же отмечается, что для ТХИТ, как это видно из зависимости потенциал — состав сплава, наиболее удобна область составов Li_9Ge_4 – LiGe . Реакция, соответствующая процессу разряда может быть записана следующим образом:



Этому процессу соответствует разрядная емкость $1368 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$, потенциал плато 0.420 В относительно литиевого электрода сравнения.

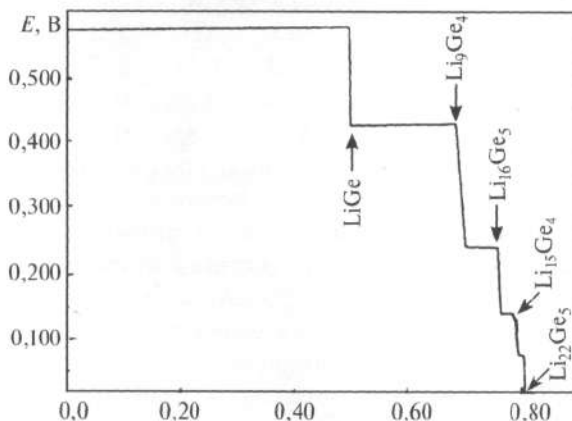


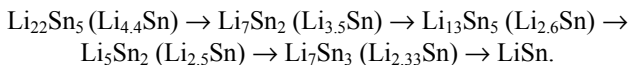
Рис. 4.6

ЭДС цепи со сплавом Li-Ge при 673 К в зависимости от состава

Следующее плато $\text{Li}_{16}\text{Ge}_5$ – Li_9Ge_4 с потенциалом 0.236 В имеет разрядную емкость $957 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$. Оценивая систему Li-Ge как анодный материал для ТХИТ, следует иметь в виду не только более высокие значения потенциалов, но и высокую стоимость самого германия.

Литий-оловянный электрод

Зависимость ЭДС сплавов системы Li-Sn от состава сплава приведена на рисунке 4.7. Разряд литий-оловянного электрода может быть описан следующим образом:



Только область составов Li_7Sn_3 – LiSn по своим характеристикам может представлять интерес для использования в ТХИТ. ЭДС в этой области 0.450 В при 688 К . Процесс разряда описывается так:



Теоретическая удельная емкость для этого перехода $954 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$.

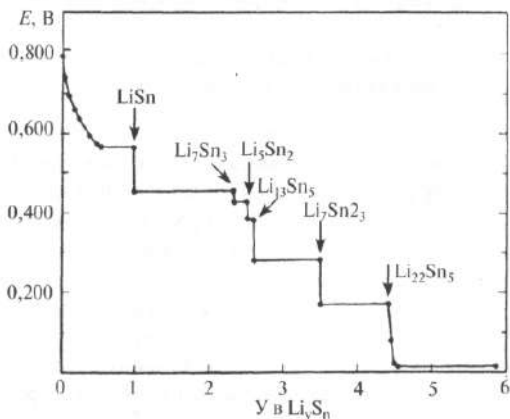


Рис. 4.7

ЭДС цепи со сплавом Li–Si при 688 К
в зависимости от содержания лития в сплаве

В работе [368] предлагается применять смешанные анодные материалы для ТХИТ, например, использовать фазу $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ как матрицу, а в качестве активного материала брать фазу $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Отмечаются некоторые преимущества такой композиции [347, 368].

4.3. ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С РАСПЛАВЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Как уже отмечалось во введении, еще в 70-х гг. XX в. проявлялся большой интерес к жидкометаллическим системам с литиевым или натриевым анодом, расплавленным электролитом и катодом из легкоплавких металлов (Sn, Pb, Sb, Bi) или их сплавов. Наряду с возможностью применения таких среднетемпературных элементов (670–770 К) как первичных или вторичных ХИТ, рассматривался вариант создания регенеративных топливных элементов — термоэлектрохимических преобразователей (ТЭХП). Это устройство предназначено для превращения тепловой энергии в электрическую путем проведения электрохимической реакции в концентрационном гальваническом элементе и последующей регенерации компонентов [369–371]. Регенерация заключается в испарении анодного компонента Me_1 (Li, Na) из жидкого сплава, полученного на катоде с Me_2 (Sn, Pb, Sb, Bi), при максимальной температуре цикла и конденсации пара при его

минимальной температуре. Сконденсированный анодный компонент возвращается в электрохимическую ячейку. Принципиальная схема термоэлектрохимического преобразователя приведена на рисунке 4.8.

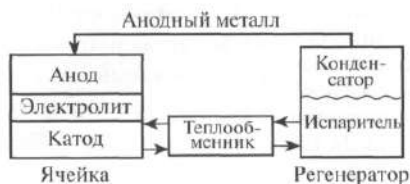


Рис. 4.8

Схема термоэлектрохимического преобразователя

Ячейка представляет собой концентрационный элемент [372], состоящий из анодной и катодной камер, разделенных пастообразным, или расплавленным электролитом. Температура ячейки 670–820 К, температура испарителя 1470–1600 К. Теоретический коэффициент полезного действия преобразователя рассчитывается как К.П.Д. цикла Карно. Можно ожидать, что хорошо спроектированный ТЭХП будет иметь К.П.Д., равный 50–60% от теоретического. Зависимость ЭДС цепей с жидкими сплавами Li–Sn, Li–Pb и Li–Bi от состава приведена на рисунке 4.9.

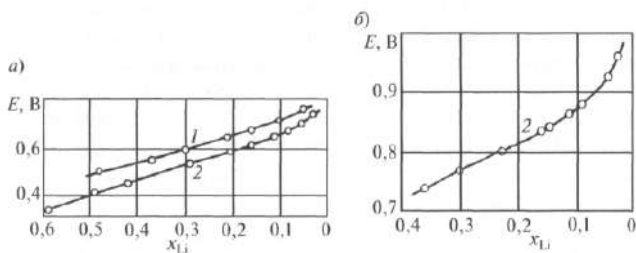


Рис. 4.9

Зависимость ЭДС цепей от состава сплава:

а — Li–Sn (1), Li–Pb (2); б — Li–Bi. Температура 700–800 К.

Ряд исследований, связанных с теоретическим анализом работы регенеративных элементов, выполнен Тазетдиновым (Московский Авиационный институт, МАИ) [373–375]. Автором, в частности, выведен безразмерный критерий для оценки самопроизвольного переноса анодного компонента к катоду, установлена связь между плотностью тока и высотой жидкого катода. В настоящее время не ста-

вится вопрос о возобновлении исследований систем с термической регенерацией компонентов. В обзоре [376] обсуждаются жидкометаллические элементы как перезаряжаемые ХИТ. Рассмотрены перспективы применения щелочных и щелочноземельных металлов в качестве возможных материалов для отрицательного электрода (анода) и элементов 12–16 групп периодической системы (в длиннопериодной форме) в качестве положительных электродов (катодов). В работах [376, 377] приводятся сведения о жидкометаллическом источнике тока с литиевым анодом и катодом из сплава свинец-сурьма. Принципиальная схема источника тока приведена на рисунке 4.10. Электролитом служила расплавленная смесь LiF-LiCl-LiI , соотношение компонентов (мол.%) 20:50:30, температура плавления смеси 703 К. Разряд элемента осуществлялся до содержания лития в катодном сплаве 45 мол.%. Электрохимические характеристики опытных образцов указаны в работе [377].

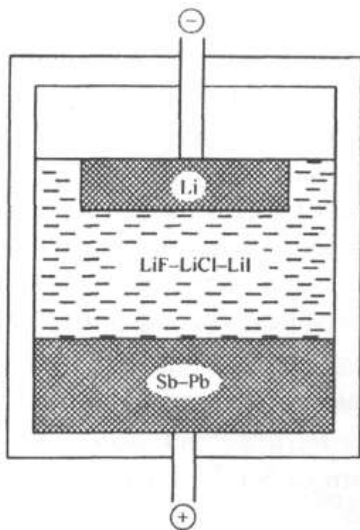


Рис. 4.10

Принципиальная схема жидкометаллического источника тока на основе системы литий-жидкий сплав Pb-Sb с расплавленным электролитом LiF-LiCl-LiI

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Быстров, П. И. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок / П. И. Быстров, Д. Н. Каган, Г. А. Кречетова, Э. Э. Шпильрайн. — М. : Наука, 1988. — 264 с.
2. Robie, A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures / A. Robie, B. S. Hemingway // U. S. Geological survey bul. 2131. — Washington : United States government printing office, 1995. — 461 p.
3. Глазов, В. М. Фазовые диаграммы простых веществ / В. М. Глазов, В. Б. Лазарев, В. В. Жаров. — М. : Наука, 1980. — 270 с.
4. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. — М. : Наука, 1983. — 280 с.
5. Свойства элементов: Справ. изд. : в 2-х кн. Кн. 1 / под ред. М. Е. Дрица. — М. : Металлургия, 1997. — 432 с.
6. Морачевский, А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. — М. : Металлургия, 1993. — 304 с.
7. Морачевский, А. Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. — СПб. : Лань, 2015. — 112 с.
8. Кедринский, И. А. Литиевые источники тока / И. А. Кедринский, В. Е. Дмитренко, И. И. Грудянов. — М. : Энергоатомиздат, 1992. — 240 с.
9. Субботин, В. И. Литий / В. И. Субботин, М. Н. Арнольдов, М. Н. Ивановский [и др.]. — М. : ИздАТ, 1999. — 263 с.
10. Михайлов, В. Н. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века / В. Н. Михайлов, В. А. Евтихин, И. Е. Люблинский [и др.]. — М. : Энергоатомиздат, 1999. — 528 с.
11. Кедринский, И. А. Литий-ионные аккумуляторы / И. А. Кедринский, В. Г. Яковлев. — Красноярск : ИПК «Платина», 2002. — 266 с.
12. Кулифеев, В. К. Литий / В. К. Кулифеев, В. В. Миклушевский, И. И. Ватулин. — М. : МИСИС, 2006. — 240 с.
13. Kipouros, J., Sadoway, D. R. // J. Metals (JOM). — 1998. — May. — P. 24–26.
14. Кумар, А. // Твердые бытовые отходы. — 2014. — № 6. — С. 13–15.
15. Никольский, А. Б. Химия / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — СПб. : Химиздат, 2001. — 512 с.

16. Дядин, Ю. А. // Соросов. образоват. журн. — 2000. — Т. 6. — № 10. — С. 43–49.
17. Уббеллоде, А. Р. Графит и его кристаллические соединения / А. Р. Уббеллоде, Ф. А. Льюис. — М. : Мир, 1965. — 256 с.
18. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 718 с.
19. Борисоглебский, Ю. В. Теория и технология электрометаллургических процессов / Ю. В. Борисоглебский, М. М. Ветюков, В. И. Москвитин, С. И. Школьников ; под ред. М. М. Ветюкова. — М. : Metallurgia, 1994. — 238 с.
20. Чеканова, В. Д., Фиалков, А. С. // Успехи химии. — 1971. — Т. 40. — № 5. — С. 777–805.
21. Асатуров, С. А., Сорокин, А. И., Чимерина, Л. Н. // Применение углеродных материалов в цветной металлургии : сб. науч. тр. НИИГрафита. — М. : ЦНИИцветмет. экономики и информации, 1989. — С. 33–38.
22. Сладков, А. М. Карбин — третья аллотропная форма углерода. — М. : Наука, 2003. — 151 с.
23. Сладков, А. М., Кудрявцев, Ю. П. // Природа. — 1969. — № 5. — С. 37–44.
24. Мельниченко, В. М., Сладков, А. М., Никулин, Ю. Н. // Успехи химии. — 1982. — Т. 51. — № 5. — С. 736–763.
25. Кудрявцев, Ю. П., Евсюков, С. Е., Гусева, М. Б. [и др.] // Изв. АН СССР. Серия химич. — 1993. — № 3. — С. 450–463.
26. Булычев, Б. М., Удод, И. А. // Росс. хим. журн. — 1995. — Т. 39. — № 2. — С. 9–18.
27. Гринвуд, Н. Химия элементов : в 2-х т. : пер. с англ. / Н. Гринвуд, А. Эрншо. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — Т. 1. — 608 с.
28. Сидоров, Л. Н. Фуллерены : учеб. пособие / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский [и др.]. — М. : Экзамен, 2005. — 688 с.
29. Морачевский, А. Г. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. — СПб. : Лань, 2015. — 160 с.
30. Сидоров, Л. Н., Макеев, Ю. А. // Соросов. образоват. журн. — 2000. — Т. 6. — № 5. — С. 21–25.
31. Елецкий, А. В. // Успехи физич. наук. — 1997. — Т. 167. — № 9. — С. 945–972.
32. Новоселов, К. С. // Успехи физич. наук. — 2011. — Т. 181. — № 12. — С. 1299–1310.

33. Елецкий, А. В., Искандарова, И. М., Книжник, А. А., Красиков, Д. Н. // Успехи физич. наук. — 2011. — Т. 181. — № 3. — С. 233–268.

34. Александров, С. Е. Технология полупроводниковых материалов / С. Е. Александров, Ф. Ф. Греков. — СПб. : Изд-во Политех. ун-та, 2010. — 244 с.

35. Фроленко, Д. Б., Мартемьянова, З. С., Валеев, З. И., Барабошкин, А. Н. // Электрохимия. — 1992. — Т. 28. — № 12. — С. 1737–1745.

36. Фроленко, Д. Б., Мартемьянова, З. С., Барабошкин, А. Н., Плаксин, С. В. // Расплавы. — 1993. — № 5. — С. 42–49.

37. Чемезов, О. В., Виноградов-Жабров, О. Н., Аписаров, А. П. [и др.] // Перспектив. материалы. — 2010. — С. 278–283.

38. Брежестовский, М. С., Чемезов, О. В., Аписаров, А. П., Бушкова, О. В. // Фундаментальные проблемы преобраз. Энергии в литиевых электрохим. системах. Материалы XII Междунар. конф. — Краснодар, 2012. — С. 118–120.

39. Пат. № 2427526 РФ. Способ получения нано- и микроволокон кремния электролизом диоксида кремния из расплавов солей / О. В. Чемезов [и др.]. ; опубл. 27.08.2011. Бюл. № 24.

40. Zein El Abedin, S., Borissenko, N., Endres, F. // Electrochem. Commun. — 2004. — V. 6. — P. 510–514.

41. Ватолин, Н. А. Строение и свойства германиевых металлических расплавов / Н. А. Ватолин, В. М. Денисов, Э. М. Керн [и др.]. — М. : Наука, 1987. — 142 с.

42. Денисов, В. М. Германий, его соединения и сплавы / В. М. Денисов, С. А. Истомин, О. И. Подкопаев [и др.]. — Екатеринбург : УрО РАН, 2002. — 532 с.

43. Shafir, J. M., Plambeck, J. A. // J. Electrochem. Soc. — 1973. — V. 120. — № 1. — P. 18–22.

44. Чернов, Р. В., Мошненко, В. М., Бугаенко, В. В. // Порошковая металлургия. — 1978. — № 6. — С. 11–13.

45. Андрийко, А. А., Чернов, Р. В. // Укр. хим. журн. — 1981. — Т. 47. — № 11. — С. 1202–1205.

46. Eiwell, D. // J. Crystal Growth. — 1981. — V. 52. — № 2. — P. 741–751.

47. Пат. № 3983012 США. Epitaxial growth of silicon or germanium by electrodeposition from molten salts / U. Cohen ; опубл. 28.09.1976.

48. Тарасова, К. П., Барабошкин, А. Н., Хватов, А. Ю. [и др.] // Расплавы. — 1991. — № 5. — С. 39–43.

49. Handbook of Chemistry and Physics. — 68th ed. — USA. — 1987–1988.
50. Казенас, Е. К., Астахова, Г. К. // Металлы. — 1997. — № 2. — С. 18–33.
51. Казенас, Е. К. Термодинамика испарения оксидов / Е. К. Казенас, Ю. В. Цветков. — М. : Изд-во ЛКИ, 2008. — 480 с.
52. Станкус, С. В., Хайрулин, Р. А., Мозговой, А. Г. [и др.] // Перспективные материалы. — 2004. — № 6. — С. 30–35.
53. Мостович, В. Я. Металлургия свинца / В. Я. Мостович, С. М. Анисимов. — М. : Metallurgizdat, 1940. — 380 с.
54. Морачевский, А. Г. Физико-химия рециклинга свинца. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. — 270 с.
55. Морачевский, А. Г. // Журн. прикл. химии. — 2014. — Т. 87. — № 3. — С. 273–290.
56. Козин, Л. Ф. Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский. — М. : Металлургия, 1991. — 224 с.
57. Козин, Л. Ф., Морачевский, А. Г., Шека, И. А. // Укр. хим. журн. — 1989. — Т. 55. — № 5. — С. 495–509.
58. Козин, Л. Ф., Морачевский, А. Г. // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т. 63. — № 9. — С. 1913–1923.
59. Козин, Л. Ф., Морачевский, А. Г. // Высокочистые вещества. — 1992. — № 1. — С. 187–202 ; № 5–6. — С. 26–36.
60. Шанк, Ф. А. Структуры двойных сплавов. — М. : Металлургия, 1973. — 760 с.
61. Дриц, М. Е. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов : справочник / М. Е. Дриц, Л. Л. Зусман. — М. : Металлургия, 1986. — 248 с.
62. Okamoto, H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. — 1989. — V. 10. — № 1. — P. 69–72.
63. Федоров, П. И., Мезэн-Цзэн, Су // Acta Chim. Sin. (China). — 1957. — V. 23. — № 1. — P. 30–39.
64. Sangster, J. // J. Phase Equilib. and Diffusion. — 2007. — V. 28. — № 6. — P. 561–570.
65. Juza, R., Wehle, V., Schuster, H.-U. // Z. anorg. allg. Chem. — 1967. — Bd. 352. — S. 252–257.
66. Ruschewitz, U., Pöttgen, R. // Z. anorg. allg. Chem. — 1999. — Bd. 625. — S. 1599–1603.
67. Новиков, Ю. Н., Вольпин, М. Е. // Успехи химии. — 1971. — Т. 40. — № 9. — С. 1568–1592.

68. *Bagouin, M., Guald, D., Herold, A.* // Compt. Rend Acad. Sci., Ser C. — 1966. — Т. 262. — № 7. — P. 557–559.
69. *Семенов, К. Н., Авдеев, В. В., Мордкович, В. З.* // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 271. — № 6. — С. 1402–1405.
70. *Yasukawa, M., Yamanaka, S.* // Fullerene Sci. Technol. — 1999. — V. 7. — № 5. — P. 795–806.
71. *Yasukawa, M., Yamanaka, S.* // Chem. Phys. Lett. — 2001. — V. 341. — P. 467–475.
72. *Кацков, Д. А., Львов, Б. В., Данилкин, В. И.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 1977. — Т. 27. — № 4. — С. 585–591.
73. *Yazami, R., Touzain, P.* // J. Power. Sour. — 1983. — V. 9. — № 3–4. — P. 365–371.
74. *Dahn, J. R.* // Phys. Rev. B. — 1991. — V. 44. — № 17. — P. 9170–9177.
75. *Avdeev, V. V., Savchenkova, A. P., Monyakina, L. A.* [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. — 1996. — V. 57. — № 6–8. — P. 947–949.
76. *Савченкова, А. П., Кишнякина, С. А., Майорова, А. Ф.* [и др.] // Неорганич. матер. — 1997. — Т. 33. — № 11. — С. 1305–1307.
77. *Avdeev, V. V., Mordcowich, V. Z.* // Thermochim. Acta. — 1987. — V. 113. — № 2. — P. 233–241.
78. *Хасков, М. А., Архангельский, И. В., Авдеев, В. В.* // Рос. хим. журн. — 2006. — Т. 50. — № 1. — С. 110–112.
79. *Kozlov, A., Seyring, M., Driue, M.* [et al.] // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkunde). — 2013. — V. 104. — № 11. — P. 1066–1078.
80. *Böhm, H.* // Z. Metallkunde. — 1959. — Bd. 50. — № 1. — S. 46–48.
81. *Федоров, П. И., Иоффе, А. А.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1962. — № 1. — С. 127–131.
82. *Sharma, R. A., Seefurth, R. N.* // J. Electrochem. Soc. — 1976. — V. 123. — № 12. — P. 1763–1768.
83. *Wen, C. J., Huggins, R. A.* // J. Solid State Chem. — 1981. — V. 37. — P. 271–278.
84. *Schnering, H. G., Nesper, R., Curda, J., Tebbe, K.-F.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1980. — Bd. 19. — № 12. — S. 1033–1034.
85. *Hubberstey, P., Dadd, A. T.* // J. Nucl. Mater. — 1984. — V. 123. — P. 1231–1235.
86. *Van der Marel, C., Vinke, G. J. B., van der Lugt, W.* // Solid State Commun. — 1985. — V. 54. — № 11. — P. 917–919.
87. *Okamoto, H.* // Bull. Alloy Phase Diagr. — 1990. — V. 11. — № 3. — P. 306–312.

88. *Obinata, I., Takeuchi, Y., Kurihara, K., Watanabe, M.* // J. Japan Inst. Met. — 1964. — V. 28. — № 9. — P. 568–576.
89. *Brada, M. H., Malheiros, L. F., Ansara, I.* // J. Phase Equilib. — 1995. — V. 16. — № 4. — P. 324–329.
90. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник : в 3-х т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1999. — Т. 3, кн. 1. — 880 с.
91. *Evers, J., Oehlinger, G., Sextl, G.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1997. — V. 34. — P. 773–784.
92. *Stearns, L. A., Cryka, J., Diefenbacher, J.* [et al.] // J. Solid State Chem. — 2003. — V. 173. — P. 251–278.
93. *Okamoto, H.* // J. Phase Equilib. and Diffusion. — 2009. — V. 30. — № 1. — P. 118–119.
94. *Lai, S. Ch.* // J. Electrochem. Soc. — 1976. — V. 123. — № 8. — P. 1196–1197.
95. *Seefurth, R., Sharma, R. A.* // J. Electrochem. Soc. — 1977. — V. 124. — № 8. — P. 1207–1214.
96. *Seefurth, R., Sharma, R. A.* // J. Electrochem. Soc. — 1980. — V. 127. — № 5. — P. 1101–1104.
97. *Николаев, В. П., Морачевский, А. Г., Демидов, А. И., Байрачный, Е. В.* // Журн. прикл. химии. — 1980. — Т. 53. — № 9. — С. 2088–2090.
98. *Морачевский, А. Г., Демидов, А. И.* // Итоги науки и техники. Растворы. Расплавы / под ред. Ю. К. Делимарского. — М. : ВИНТИ, 1975. — Т. 2. — С. 242–270.
99. *Морачевский, А. Г., Демидов, А. И., Булатова, В. Ф., Клебанов, Е. Б.* // Исслед. в области химии ионных расплавов и твердых электролитов. — Киев : Наукова думка, 1985. — С. 100–105.
100. *Nakajima, T., Minami, R., Nakanishi, K., Watanabe, N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1974. — V. 47. — № 8. — P. 2071–2072.
101. *Seefurth, R., Sharma, R. A.* // J. Electrochem. Soc. — 1975. — V. 122. — № 8. — P. 1049–1053.
102. *Демидов, А. И.* Электрохимия расплавленных солей / А. И. Демидов, В. Ф. Булатова // Труды ЛПИ. — Л., 1976. — № 348. — С. 17–21.
103. *Морачевский, А. Г.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / А. Г. Морачевский, Г. Ф. Воронин, В. А. Гейдери, И. Б. Куценко. — М. : ИКЦ «Академ-книга», 2003. — 334 с.

104. Демидов, А. И., Морачевский, А. Г., Николаев, В. П., Беренда, Н. В. // Журн. прикл. химии. — 1988. — Т. 61. — № 6. — С. 1373–1375.
105. Thomas, D., Abdel-Hafiez, M., Gruber, T. [et al.] // J. Chem. Thermod. — 2013. — V. 64. — P. 205–225.
106. Obrovac, M. N., Christensen, L. // Electrochem. Solid State Letters. — 2004. — V. 7. — P. 93–96.
107. Debski, A., Gasior, W., Goral, A. // Intermetallics. — 2012. — V. 26. — P. 157–161.
108. Debski, A., Zakulski, W., Major, L. [et al.] // Thermochim. Acta. — 2013. — V. 51. — P. 53–56.
109. Wang, P., Kozlov, A., Thomas, D. [et al.] // Intermetallics. — 2013. — V. 42. — P. 137–145.
110. Fima, P., Debski, A., Gasior, W. // J. Phase Equilib. and Diffusion. — 2012. — V. 33. — № 5. — P. 352–356.
111. Gasior, W., Moser, Z., Zakulski, W. // Arch. Metall. — 1994. — V. 39. — P. 355–369.
112. Судавцова, В. С., Баталин, Г. И. // Укр. хим. журн. — 1977. — Т. 43. — № 3. — С. 235–240.
113. Meijer, J. A., van der Marel, C., Kuiper, P., van der Lugt, W. // J. Phys.: Condens. Matter. — 1989. — V. 1. — P. 5283–5289.
114. Wijs, G. A., Pastore, G., Srrlon, A., van der Lugt, W. // Phys. Rev. B. — 1993. — V. 48. — № 18. — P. 13459–13468.
115. Sangster, J., Pelton, A. D. // J. Phase Equilib. — 1997. — V. 18. — № 3. — P. 289–294.
116. Федоров, П. И., Молочко, В. А. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1966. — Т. 2. — № 10. — С. 1870–1871.
117. Dadd, A. T., Hubberstey, P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. — 1981. — V. 77. — № 8. — P. 1865–1870.
118. Hubberstey, P., Dadd, A. T., Roberts, P. G. // Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems / ed. H. U. Borgstedt. — N. Y. : Plenum Press, 1982. — P. 445–453.
119. John, M. R. St., Furgala, A. J., Sammells, A. F. // J. Electrochem. Soc. — 1982. — V. 129. — № 2. — P. 246–250.
120. Николаев, В. П., Демидов, А. И., Морачевский, А. Г. // Электрохимия. — 1983. — Т. 19. — № 6. — С. 841–843.
121. Kegel, G. H. R., Laramel, R. J., Bhardwaj, B. D. // J. Electrochem. Soc. — 1971. — V. 118. — № 10. — P. 158–174.
122. Zeilinger, M., Fässler, T. F. // Dalton Trans. — 2014. — V. 43. — P. 14959–14970.

123. Goward, G. R., Taylor, N. J., Souza, D. C. S., Nazar, L. F. // J. Alloys and Compounds. — 2001. — V. 329. — P. 82–91.
124. Zeilinger, M., Benson, D., Häussermann, U., Fässler, T. F. // Chem. Mater. — 2013. — V. 25. — P. 4623–4632.
125. Морачевский, А. Г., Демидов, А. И. // Журн. прикл. химии. — 2015. — Т. 88. — № 4. — С. 513–533.
126. Морачевский, А. Г. // Журн. прикл. химии. — 2015. — Т. 88. — № 7. — С. 993–1012.
127. Sangster, J., Bale, C. W. // J. Phase Equilib. — 1998. — V. 19. — № 1. — P. 70–75.
128. Frank, U., Müller, W. // Z. Naturforsch. B. — 1975. — Bd. 30. — № 1–2. — S. 609.
129. Frank, U., Müller, W. // Z. Naturforsch. B. — 1975. — Bd. 30. — № 3. — S. 316–322.
130. Frank, U., Müller, W. // Z. Naturforsch. B. — 1975. — Bd. 30. — № 1–2. — S. 1–5.
131. Frank, U., Müller, W. // Z. Naturforsch. B. — 1974. — Bd. 29. — № 5–6. — S. 304–307.
132. Müller, W., Schäfer, H. // Z. Naturforsch. B. — 1973. — Bd. 28. — № 5–6. — S. 246–248.
133. Bailey, D. M., Skelton, W. H., Smith, J. F. // J. Less-Common Metals. — 1979. — V. 64. — № 2. — P. 233–240.
134. Smith, J. F., Moser, Z. // Nuclear Mater. — 1976. — V. 59. — № 2. — P. 158.
135. Морачевский, А. Г., Демидов, А. И. // Журн. физ. химии. — 1983. — Т. 57. — № 9. — С. 2113–2128.
136. Foster, M. S., Crouthamel, C. E., Wood, S. E. // J. Phys. Chem. — 1966. — V. 70. — № 10. — P. 3042–3045.
137. Baradel, P., Vermande, A., Ansara, I., Desre, P. // Rev. Int. Hautes. Temper. Et Refract. — 1971. — V. 8. — P. 201–204.
138. Морачевский, А. Г., Герасименко, Л. Н., Демидов, А. И., Дроздова, О. А. // Электрохимия. — 1972. — Т. 8. — № 11. — С. 1622–1624.
139. Fischer, A. K., Johnson, S. A. // J. Chem. Eng. Data. — 1972. — V. 17. — № 3. — P. 280–283.
140. Saboungi, M.-L., Blander, M. // J. Electrochem. Soc. — 1977. — V. 124. — № 1. — P. 6–13.
141. Яценко, С. П., Салтыкова, Е. А. — // Химическая термодинамика и термохимия : сб. статей. — М. : Наука, 1979. — С. 190–191.
142. Moser, Z., Gasior, W., Sommer, W. et al. // Met. Trans. B. — 1986. — December. — V. 17B. — P. 791–796.

143. *Singh, R. N., Sommer, F.* // J. Phys. Condens. Matter. — 1992. — P. 5345–5348.
144. *Ishiguro, T., Tamaki, S.* // J. Phys.: Metal Phys. — 1981. — V. 11. — P. L199–L200.
145. *Gasior, W., Moser, Z.* // Archives of Metallurgy. — 1999. — V. 44. — № 1. — P. 83–92.
146. *Fürtauer, S., Tserenjav, E., Yakumovich, A., Flandorfer, H.* // J. Chem. Thermodyn. — 2013. — V. 61. — P. 105–116.
147. *Морачевский, А. Г.* // Журн. прикл. химии. — 2014. — Т. 87. — № 12. — С. 1697–1718.
148. *Predel, B., Oehme, G., Vogelbein, W.* // Z. Metallkunde. — 1978. — Bd. 69. — S. 163–169.
149. *Yassin, A., Castanet, R.* // J. Alloys a. Compounds. — 2001. — V. 341. — P. 160–166.
150. *Hultgren, R. L.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys / R. L. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley // Am. Soc. Metals, Metals Park. — OH. 1973. — 145 p.
151. *Barsoum, M. W., Tuller, H. L.* // Met. Trans. A. — 1988. — March. — V. 19A. — P. 637–644.
152. *Saboungi, M.-L., Geerstma, W., Price, D. L.* // Annual Rev. Phys. Chem. — 1990. — V. 41. — P. 207–244.
153. *Морачевский, А. Г., Козин, Л. Ф.* // Термодинамика в материаловедении полупроводников / под ред. В. М. Глазова. — М.: Металлургия, 1992. — С. 53–74.
154. *Sommer, F.* // Mater. Sci. Eng. A. — 1997. — V. 226–228. — P. 757–762.
155. *Морачевский, А. Г.* // Журн. прикл. химии. — 2014. — Т. 87. — № 7. — С. 841–857.
156. *Морачевский, А. Г., Мокриевич, А. Г., Майорова Е. А.* // Журн. общ. химии. — 1989. — Т. 59. — № 6. — С. 1209–1214.
157. *Мокриевич, А. Г., Морачевский, А. Г., Майорова, Е. А.* // Журн. прикл. химии. — 1993. — Т. 66. — № 1. — С. 42–46.
158. *Wen, C. J., Huggins, R. A.* // J. Electrochem. Soc. — 1981. — V. 128. — № 6. — P. 1181–1187.
159. *Gasior, W., Moser, Z., Zakulski, W.* // J. Non-Cryst. Solids. — 1996. — V. 205–207. — P. 379–382.
160. *Yin, F., Su, X., Li, Z., Wang, J.* // Alloy a. Compounds. — 2005. — V. 393. — P. 105–108.
161. *Hubberstey, P., Sample, T., Barker, M. C.* // J. Nucl. Mater. — 1992. — V. 191–192. — Part A. — P. 283–287.

162. *Veleckis, E.* // J. Less-Common Metals. — 1980. — V. 73. — № 1. — P. 49–60.
163. *Dadd, A. T., Hubberstey, P., Roberts, P. G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1982. — V. 78. — P. 2735–2741.
164. *Морачевский А. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1994. — Т. 67. — № 12. — С. 1937–1950.
165. *Демидов А. И., Морачевский А. Г., Герасименко Л. Н.* // Электрохимия. — 1973. — Т. 9. — № 6. — С. 848–851.
166. *Яценко С. П., Салтыкова Е. А.* // Журн. физ. химии. — 1976. — Т. 50. — № 8. — С. 2129–2130.
167. *Saboungi, M.-L., Marr, J., Blander, M.* // J. Chem. Phys. — 1978. — V. 68. — № 4. — P. 1375–1384.
168. *Becker, W., Schwitzgebel, G., Ruppertsberg, H.* // Z. Metallkunde. — 1981. — Bd. 72. — № 3. — S. 186–190.
169. *Морачевский, А. Г., Майорова, Е. А.* // Труды Ленингр. политех. ин-та. — 1976. — № 348. — С. 3–12.
170. *Neubert, A.* // J. Chem. Thermod. — 1979. — V. 11. — № 10. — P. 971–977.
171. *Sommer, F.* // Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems / ed. H. Borgstedt. — N. Y. : Plenum Press, 1982. — P. 387–393, 395–400.
172. *Predel, B., Oehme, G.* // Z. Metallkunde. — 1979. — Bd. 70. — № 7. — S. 450–453.
173. *Sommer, F.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. — 1988. — Bd. 156. — S. 593–597.
174. *Saar, J., Ruppertsberg, H.* // J. Phys. F.: Met. Phys. — 1987. — V. 17. — № 2. — P. 305–314.
175. *Ruppertsberg, H., Schirmacher, W.* // J. Phys. F.: Met. Phys. — 1984. — V. 14. — P. 2787–2795.
176. *Ruppertsberg, H., Speicher, W.* // Z. Naturforsch. — 1976. — Bd. 31A, № 4. — S. 47–52.
177. *Морачевский, А. Г.* Натрий. Свойства, производство, применение / А. Г. Морачевский, И. А. Шестеркин, В. Б. Буссе-Мачукас [и др.]. — СПб. : Химия, 1992. — 312 с.
178. *Морачевский, А. Г.* Калий: Свойства, производство, применение / А. Г. Морачевский, И. Н. Белоглазов, Б. А. Касымбеков. — М. : Руда и металлы, 2000. — 192 с.
179. *Белащенко, Д. К.* Структура жидких и аморфных металлов. — М. : Металлургия, 1985. — 192 с.

180. Морачевский, А. Г. Прикладная химическая термодинамика / А. Г. Морачевский, М. С. Кохацкая. — СПб. : Изд-во Политех. ун-та, 2008. — 254 с.
181. Морачевский, А. Г., Мокриевич, А. Г., Майорова, Е. А. // Журн. прикл. химии. — 1993. — Т. 66. — № 7. — С. 1441–1446.
182. Мокриевич, А. Г., Морачевский, А. Г., Майорова, Е. А. // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т. 63. — № 5. — С. 981–985.
183. Sommer, F. // Z. Metallkunde. — 1982. — Bd. 73. — № 2. — S. 72–76.
184. Sommer, F. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. — 1983. — Bd. 87. — S. 749–756.
185. Hoch, M., Arpshofen, I., Predel, B. // Z. Metallkunde. — 1984. — Bd. 75. — № 1. — S. 30–40.
186. Hoch, M., Arpshofen, I. // Z. Metallkunde. — 1984. — Bd. 75. — № 1. — S. 23–29.
187. Singh, R. N., Sommer, F. // J. Phys.: Condens. Matter. — 1992. — V. 4. — № 24. — P. 5345–5358.
188. Qin, J., Lin, R., Schaefer, K., Froberg, M. G. // Z. Metallkunde. — 1993. — Bd. 84. — № 10. — S. 675–681.
189. Nguyen, V. T., Enderby, J. E. // Phil. Mag. — 1977. — V. 35. — № 4. — P. 1013–1019.
190. Mejer, J. A., Geerstma, W., van der Lugt, W. // J. Phys. F.: Met. Phys. — 1985. — V. 15. — P. 899–910.
191. Van der Marel, C., van Oosten, A. B., Geerstma, W., van der Lugt, W. // J. Phys. F.: Met. Phys. — 1982. — V. 12. — P. 2349–2361.
192. Глазов, В. М. Жидкие полупроводники / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. — М. : Наука, 1967. — 244 с.
193. Катлер, М. Жидкие полупроводники. — М. : Мир, 1980. — 256 с.
194. Hensel, F. // Angew. Chem. — 1980. — Bd. 19. — № 8. — S. 593–606.
195. Warren, W. W. // Adv. in Molten Salt Chemistry. — V. 4 / ed. G. Mamantov, J. Braunstein. — N. Y. ; London : Plenum Press, 1981. — P. 1–69.
196. Van der Lugt, W., Geerstma, W. // Canad. J. Phys. — 1987. — V. 65. — № 3. — P. 326–347.
197. Lai, S. K., Wang, S. // Physics Lett. — 1981. — V. 85A. — № 4. — P. 239–241.
198. Hoshino, K., Young, W. H. // J. Phys. F.: Met. Phys. — 1980. — V. 10. — № 7. — P. L193–L196.

199. *Hoshino, K., Young, W. H.* // J. Phys. F.: Met. Phys. — 1980. — V. 10. — № 7. — P. 1365–1374.
200. *Pasturel, A., Hafner, J.* // Phys. Rev. B. — 1985. — V. 32. — № 8. — P. 5009–5022.
201. *Saboungi, M. L., Johnson, G. K., Price, D. L., Reijers, H. T. J.* // High Temper. Sci. — 1990. — V. 26. — P. 335–344.
202. *Морачевский, А. Г.* Электрохимия свинца в ионных расплавах / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, А. И. Демидов. — СПб. : Химия, 1994. — 152 с.
203. *Морачевский, А. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1999. — Т. 72. — № 1. — С. 3–10.
204. *Курнаков, Н. С.* Собрание избранных работ. Т. 2. — М. ; Л. : ГОНТИ, 1939. — 636 с.
205. *Скундин, А. М.* Химические источники тока: 210 лет / А. М. Скундин, Г. Я. Воронков. — М. : Поколение, 2010. — 352 с.
206. *Багоцкий, В. С.* Химические источники тока / В. С. Багоцкий, А. М. Скундин. — М. : Энергоиздат, 1981. — 360 с.
207. *Варыпаев, В. Н.,* Химические источники тока / В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский. — М. : Высш. школа, 1990. — 240 с.
208. *Кедринский, И. А.* Литиевые источники тока / И. А. Кедринский, В. Е. Дмитренко, И. И. Грудянов. — М. : Энергоатомиздат, 1992. — 240 с.
209. *Багоцкий, В. С., Скундин, А. М.* // Электрохимия. — 1995. — Т. 32. — № 4. — С. 25–31.
210. *Кедринский, И. А., Яковлев, В. Г.* // Литий-ионные аккумуляторы. — Красноярск : ИПК «Платина», 2002. — 266 с.
211. *Морачевский, А. Г., Попович, А. А., Демидов, А. И.* // Науч.-тех. ведомости СПбГПУ. — 2016. — № 1 (238). — С. 65–79.
212. *Брылев, О. А., Шляхтин, О. А., Третьяков, Ю. Д.* // Материаловедение. — 1999. — № 7. — С. 25–31.
213. *Скундин, А. М., Ефимов, О. Н., Ярмоленко, О. В.* // Успехи химии. — 2002. — Т. 71. — № 4. — С. 378–398.
214. *Махонина, Е. В., Первов, В. С., Дубасова, В. С.* // Успехи химии. — 2004. — Т. 73. — № 10. — С. 1075–1087.
215. *Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novak, P.* // Advanced Materials. — 1998. — V. 10. — № 10. — С. 725–763.
216. *Кулова, Т. Л.* // Электрохимия. — 2013. — Т. 49. — № 1. — С. 3–28.
217. *Lithium Batteries: Science and Technology* / eds. G. A. Nazri, G. Pistola. — Boston : Kluwer Acad. Publ., 2004.

218. Скундин, А. М. // Электрохим. энергетика. — 2001. — Т. 1. — № 1–2. — С. 5–15.
219. Барсуков, В. З., Ильин, Е. А., Яскула, М. // Электрохим. энергетика. — 2002. — Т. 2. — № 4. — С. 153–164.
220. Придатко, К. И., Чуриков, А. В. // Электрохим. энергетика. — 2005. — Т. 5. — № 1. — С. 16–29.
221. Скундин, А. М. // Электрохим. энергетика. — 2005. — Т. 5. — № 3. — С. 63–73.
222. Dimov, N., Fukuda, K., Umeno, T. [et al.] // J. Power Sources. — 2003. — V. 114. — P. 88–95.
223. Dimov, N., Kugino, S., Yoshio, M. // Electrochim. Acta. — 2003. — V. 48. — P. 1579–1587.
224. Дубасова, В. С., Каневский, Л. С. // Электрохим. энергетика. — 2005. — Т. 5. — № 2. — С. 109–119.
225. Zhang, W.-J. // J. Power Sources. — 2011. — V. 196. — P. 13–24.
226. Szczech, J. R., Jin, S. // Energy Environ Sci. — 2011. — V. 4. — P. 56–72.
227. Liang, B., Liu, Y., Xu, Y. // J. Power Sources. — 2014. — V. 267. — P. 469–490.
228. Zamfir, M. R., Nguyen, H. T., Moyen, E. [et al.] // J. Mater. Chem. A. — 2013. — V. 1. — P. 9566–9586.
229. Ma, D., Cao, Z., Hu, A. // Nano-Micro Lett. — 2014. — V. 6. — № 4. — P. 347–358.
230. Ярославцев, А. Б., Кулова, Т. Л., Скундин, А. М. // Успехи химии. — 2015. — Т. 84. — № 8. — С. 826–852.
231. Кулова, Т. Л., Астрова, Е. В., Рогинская, Ю. Е. // Фундаментальные проблемы электрохим. энергетики. Материалы VIII Междунар. конф. Саратов. — 2011. — С. 255–257.
232. Грызлов, Д. Ю., Рудый, А. С., Мироненко, А. А. [и др.] // Электрохим. энергет. — 2011. — Т. 11. — № 3. — С. 136–141.
233. Бердников, А. Е., Гусев, В. Н., Кулова, Т. Л. [и др.] // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохим. системах. Материалы XII Междунар. конф. Краснодар. — 2012. — С. 115–117.
234. Бердников, А. Е., Геращенко, В. Н., Гусев, В. Н. [и др.] // Письма в ЖТФ. — 2013. — Т. 39. — № 7. — С. 73–78.
235. Кулова, Т. Л., Скундин, А. М., Андреев, В. Н. [и др.] // Электрохим. энергет. — 2013. — Т. 13. — № 3. — С. 136–143.
236. Галперин, В. А., Кицюк, Е. П., Кулова, Т. Л. [и др.] // Электрохим. энергет. — 2013. — Т. 13. — № 3. — С. 59–63.

237. Попович, А. А., Никифоров, П. А., Онищенко, Д. В. [и др.] // Химич. технология. — 2007. — Т. 8. — № 11. — С. 481–483.
238. Онищенко, Д. В., Попович, А. А. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2008. — № 2. — С. 9–11.
239. Онищенко, Д. В., Цветников, А. К., Попович, А. А., Курявый, В. Г. // Журн. прикл. химии. — 2008. — Т. 81. — № 5. — С. 1050–1052.
240. Онищенко, Д. В., Бойко, Ю. Н., Попович, А. А. // Вопросы материаловедения. — 2010. — № 3 (63) — С. 86–94.
241. Онищенко, Д. В. // Перспективные материалы. — 2011. — № 5. — С. 71–77.
242. Онищенко, Д. В. // Материаловедение. — 2011. — № 1. — С. 28–34.
243. Куксенко, С. П. // Химия, физика и технология поверхности. — 2008. — Вып. 14. — С. 123–128.
244. Куксенко, С. П., Тарасенко, Ю. А., Коваленко, И. О., Картель, Н. Т. // Химия, физика и технология поверхности. — 2009. — Вып. 15. — С. 144–153.
245. Куксенко, С. П., Коваленко, И. О., Тарасенко, Ю. А., Картель, Н. Т. // Химия, физика и технология поверхности. — 2010. — Т. 1. — № 1. — С. 57–71.
246. Куксенко, С. П. // Журн. прикл. химии. — 2010. — Т. 83. — № 4. — С. 589–595.
247. Куксенко, С. П., Коваленко, И. О. // Журн. прикл. химии. — 2010. — Т. 83. — № 10. — С. 1672–1676.
248. Куксенко, С. П., Коваленко, И. О. // Журн. прикл. химии. — 2011. — Т. 84. — № 7. — С. 1107–1115.
249. Куксенко, С. П., Куць, В. С., Тарасенко, Ю. А., Картель, Н. Т. // Химия, физика и технология поверхности. — 2011. — Т. 2. — С. 221–228.
250. Куксенко, С. П. // Электрохимия. — 2014. — Т. 50. — № 6. — С. 599–610.
251. Wang, J., Tong, Y., Xu, Z. [et al.] // Mater. Letters. — 2013. — V. 97. — P. 37–39.
252. Ngujen, B. P. N., Kumar, N. A., Gaubicher, J. [et al.] // Adv. Energy Mater. — 2013. — V. 3. — P. 1351–1357.
253. Ge, M., Rong, J., Fang, X. [et al.] // Nano Research. — 2013. — V. 6. — № 3. — P. 174–181.
254. Piper, D. M., Travis, J. J., Young, M. [et al.] // Adv. Mater (Germany). — 2014. — V. 26. — № 10. — P. 1596–1601.

255. *Badi, N., Erra, A. R., Hernandez, F. C. R.* [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2014. — V. 9. — P. 360.
256. *Pharr, M., Suo, Z., Vlassak, J. J.* // *J. Power Sources*. — 2014. — V. 270. — P. 529–575.
257. *Nguen, S. H., Lim, J.-C., Lee, J.-K.* // *J. Appl. Electrochem.* — 2014. — V. 44. — № 3. — P. 353–360.
258. *Hassoun, J., Panero, S., Scrosati, B.* // *Fuel Cells*. — 2009. — № 3. — P. 277–283.
259. *Song, M.-K., Park, S., Alamgir, F. M.* [et al.] // *Mater. Sci. Eng. R.* — 2011. — V. 72. — P. 203–252.
260. *Kamali, A. R., Fray, D. J.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2011. — V. 27. — P. 14–24.
261. *Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A.* [et al.] // *Science*. — 1997. — V. 276. — P. 1395–1397.
262. *Isidorson, J., Granqvist, C. G., Häggström, L., Nordström, E.* // *J. Appl. Phys.* — 1996. — V. 80. — № 4. — P. 2367–2371.
263. *Courtney, I. A., Dahn, J. R.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — V. 144. — № 6. — P. 2045–2052.
264. *Courtney, I. A., Dahn, J. R.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — V. 144. — № 9. — P. 2943–2948.
265. *Brousse, T., Retoux, R., Herterich, U., Schleich, D. M.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1998. — V. 145. — № 1. — P. 1–4.
266. *Liu, W., Huang, X., Wang, Z.* [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 1998. — V. 145. — № 1. — P. 59–62.
267. *Brousse, T., Lee, S. M., Pasquero, L.* [et al.] // *Solid State Ionics*. — 1998. — V. 113–115. — P. 51–56.
268. *Ding, F., Fu, Z., Zhou, M., Qin, Q.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — V. 146. — № 10. — P. 3554–3559.
269. *Nam, S. C., Kim, Y. H., Chow, W. I.* [et al.] // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 1999. — V. 2. — № 1. — P. 9–11.
270. *Li, N., Martin, C. R., Scrosati, B.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 2000. — V. 3. — № 7. — P. 316–318.
271. *Kim, C., Noh, M., Choi, M.* [et al.] // *Chem. Mater.* — 2005. — V. 17. — № 12. — P. 3297–3301.
272. *Zheng, J., Dandan, C., Yong, J.* [et al.] // *J. Mater. Res.* — 2014. — V. 29. — № 5. — P. 609–616.
273. *Foster, D. L., Wolfenstine, J., Read, J. R., Behl, W. K.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 2000. — V. 3. — № 5. — P. 203–204.
274. *Morimoto, H., Tatsumisago, M., Minami, T.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 2001. — V. 4. — № 2. — P. A16–A18.

275. Courtney, I. A., McKinnon, W. R., Dahn, J. R. // J. Electrochem. Soc. — 1999. — V. 146. — № 1. — P. 59–68.
276. Кулова, Т. Л., Скундин, А. М., Рогинская, Ю. Е., Чибирова, Ф. Х. // Электрохимия. — 2004. — Т. 40. — № 4. — С. 484–492.
277. Кулова, Т. Л., Рогинская, Ю. Е., Скундин, А. М. // Электрохимия. — 2005. — Т. 41. — № 1. — С. 76–82.
278. Vassiliev, S. Yu., Yusipovich, A. I., Roginskaya, Yu. E. [et al.] // J. Solid State Electrochem. — 2005. — V. 9. — № 10. — P. 698–705.
279. Рогинская, Ю. Е., Чибирова, Ф. Х., Кулова, Т. Л., Скундин, А. М. // Электрохимия. — 2006. — Т. 42. — № 4. — С. 406–413.
280. Scrosati, B., Garche, J. // J. Power Sources. — 2010. — V. 193. — P. 2419–2430.
281. Besenhard, J. O., Yang, J., Winter, M. // J. Power Sources. — 1997. — V. 68. — № 1. — P. 87–90.
282. Fung, Y. S., Zhu, D. R. // J. Electrochem. Soc. — 2002. — V. 149. — № 3. — P. A319–A324.
283. Hosono, E., Matsuda, H., Honma, I. [et al.] // J. Electrochem. Soc. — 2007. — V. 154. — № 2. — P. A146–A149.
284. Bazin, L., Mitra, S., Taberna, P. L. [et al.] // J. Power Sources. — 2009. — V. 188. — P. 578–582.
285. Ui, K., Kikuchi, I., Kadoma, Y. [et al.] // J. Power Sources. — 2009. — V. 189. — P. 224–229.
286. Li, Q., Wang, P., Feng, Q. [et al.] // Chem. Mater. — 2014. — V. 26. — P. 4102–4108.
287. Кулова, Т. Л., Скундин, А. М. // Электрохим. энергетика. — 2011. — Т. 11. — № 4. — С. 171–178.
288. Lee, J. H., Kong, B.-S., Yang, S. B., Jung, H.-T. // J. Power Sources. — 2009. — V. 194. — P. 520–525.
289. Kepler, K. D., Vaughey, J. T., Thackeray, M. M. // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 1999. — V. 2. — P. 307.
290. Larcher, D., Beaulieu, L. Y., MacNeil, D. D., Dahn, J. R. // J. Electrochem. Soc. — 2000. — V. 147. — № 5. — P. 1658–1662.
291. Xia, Y., Sakai, T., Fujieda, T. [et al.] // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2001. — V. 4. — № 2. — P. A9–A11.
292. Xia, Y., Sakai, T., Fujieda, T. [et al.] // J. Electrochem. Soc. — 2001. — V. 148. — № 5. — P. A471–A481.
293. Tamura, N., Ohshita, R., Fujimoto, M. [et al.] // J. Electrochem. Soc. — 2003. — V. 150. — № 6. — P. A679–A683.
294. Beattile, S. D., Dahn, J. R. // J. Electrochem. Soc. — 2003. — V. 150. — № 7. — P. A894–A898.

295. *Funke, A., Poizot, P., Guery, C., Tarascon, J.-M.* // J. Electrochem. Soc. — 2005. — V. 152. — № 12. — P. A2364–A2368.
296. *Ren, J., He, X., Wang, L.* // Electrochim. Acta. — 2007. — V. 52. — P. 2447–2452.
297. *Fan, X.-Y., Ke, F.-S., Wei, G.-Z.* [et al.] // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2008. — V. 11. — № 11. — P. A195–A197.
298. *Trahey, L., Voughhey, J. T., King, H. H., Thackeray, M. M.* // J. Electrochem. Soc. — 2009. — V. 156. — № 5. — P. A385–A389.
299. *Hu, R. Z., Zeng, M. Q., Zhu, M.* // Electrochim. Acta. — 2009. — V. 54. — P. 2843–2850.
300. *Ehrlich, G. M., Durand, C., Chen, X.* [et al.] // J. Electrochem. Soc. — 2000. — V. 147. — № 3. — P. 886–891.
301. *Mukaibo, H., Sumi, T., Yokoshima, T.* [et al.] // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2003. — V. 6. — № 10. — P. A218–A220.
302. *Dong, O. F., Wu, C. S., Jin, M. G.* [et al.] // Solid State Ionics. — 2004. — V. 167. — P. 49–54.
303. *Amadei, I., Panero, S., Scrosati, B.* [et al.] // J. Power Sources. — 2005. — V. 143. — P. 227–230.
304. *Hadson, J., Panero, S., Scrosari, B.* [et al.] // J. Power Sources. — 2006. — V. 160. — № 2. — P. 1336–1341.
305. *Huang, L., Wei, H. B., Ke, F. S.* [et al.] // Electrochim. Acta. — 2009. — V. 54. — P. 2693–2698.
306. *Глоба, Н. И., Присяжный, В. Д., Никитенко, В. Н., Кублановский, В. С.* // Доп. НАНУ. — 2013. — № 4. — С. 110–115.
307. *Zhang, J.-J., Xia, Y.-Y.* // J. Electrochem. Soc. — 2006. — V. 154. — № 8. — P. 1466–1471.
308. *Fan, Q., Chupas, P. J., Whittingham, M. S.* // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2007. — V. 10. — № 12. — P. A274–A278.
309. *Alcantara, R., Nwokeke, U., Rodriguez, I., Tirado, J. L.* // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2008. — V. 11. — № 11. — P. A209–A213.
310. *Zhang, R., Whittingham, M. S.* // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2010. — V. 13. — № 12. — P. A184–A187.
311. *Guo, H., Zhao, H., Jia, X.* [et al.] // Electrochim. Acta. — 2007. — V. 52. — № 14. — P. 4853–4857.
312. *Mao, O., Dunlap, R. A., Courtney, I. A., Dahn, J. R.* // J. Electrochem. Soc. — 1998. — V. 145. — № 12. — P. 4195–4202.
313. *Dunlap, R. A., Mao, O., Dahn, J. R.* // Phys. Rev. B. — 1999. — V. 59. — № 5. — P. 3494–3500.
314. *Yoon, S., Manthiram, A.* // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2009. — V. 12. — № 9. — P. A190–A193.

315. *Nwokeke, U. G., Nacimiento, F., Alcantara, R., Tirado, J. L.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 2011. — V. 14. — № 10. — P. A148–A150.
316. *Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — V. 146. — № 11. — P. 4009–4013.
317. *Zhao, H., Yin, C., Gio, H., Qiu, W.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 2006. — V. 9. — № 6. — P. A281–A284.
318. *Simonin, L., Lafont, U., Kelder, E. M.* // *J. Power Sources.* — 2008. — V. 180. — P. 859–863.
319. *Yang, J., Wachtler, M., Winter, M., Besenhard, J. O.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 1999. — V. 2. — № 4. — P. 161–163.
320. *Suzuki, M., Suzuki, J., Sekine, K.* [et al.] // *J. Power Sources.* — 2005. — V. 146. — P. 452.
321. *Fang, L., Chowdari, B. V. R.* // *J. Power Sources.* — 2001. — V. 197–98. — P. 181.
322. *Wang, L., Kitamura, S., Sonoda, T.* [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2003. — V. 150. — № 10. — P. A1346–A1350.
323. *Sakaguchi, H., Honda, H., Akasaka, Y., Esaka, T.* // *J. Power Sources.* — 2003. — V. 119–121. — P. 50–55.
324. *Kim, Y.-U., Lee, C. K., Sohn, H.-J., Kang, T.* // *J. Electrochem. Soc.* — 2004. — V. 151. — № 6. — P. A993–A937.
325. *Mao, O., Dunlap, R. A., Dahn, J. R.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — V. 146. — № 2. — P. 405–413.
326. *Mao, O., Dahn, J. R.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — V. 146. — № 2. — P. 414–422.
327. *Mao, O., Dahn, J. R.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — V. 146. — № 2. — P. 423–427.
328. *Wang, Y., Lee, J. Y., Chen, B.-H.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 2003. — V. 6. — № 1. — P. A19–A22.
329. *Grigoriant, I., Soffer, A., Salitra, G., Aurbach, D.* // *J. Power Sources.* — 2005. — V. 146. — P. 185–189.
330. *Wen, Z., Wang, Q., Zhang, Q., Li, J.* // *Adv. Functional Mater.* — 2007. — V. 17. — № 15. — P. 2772–2778.
331. *Ferguson, P. P., Dahn, J. R.* // *Electrochem. a. Solid-State Lett.* — 2008. — V. 11. — № 11. — P. A187–A189.
332. *Hassoun, J., Derrien, G., Panero, S., Scrosati, B.* // *Electrochim. Acta.* — 2009. — V. 54. — P. 4441–4444.
333. *Lee, J. H., Kong, B.-S., Yang, S. B., Jung, H.-T.* // *J. Power Sources.* — 2009. — V. 194. — P. 520–525.
334. *Jin, Y.-H., Min, K.-M., Seo, S.-D.* [et al.] // *J. Phys. Chem.* — 2011. — V. 115. — № 44. — P. 22062–22067.

335. Yu, X. Y., Yang, S. Y., Zhang, B. H. [et al.] // J. Mater. Chem. — 2011. — V. 21. — № 33. — P. 12295–12302.
336. Ren, J. G., Yang, J. B., Abouimrane, A. [et al.] // J. Power Sources. — 2011. — V. 196. — № 20. — P. 8701–8705.
337. Liu, X., Wu, M., Li, M. // J. Mater. Chem. A. — 2013. — V. 1. — № 33. — P. 9527–9533.
338. Zhou, X., Wan, L.-J., Guo, Y.-G. // Adv. Mater (Germany). — 2013. — V. 25. — № 15. — P. 2152–2157.
339. Guo, H., Zhao, H., Jia, X. [et al.] // J. Power Sources. — 2007. — V. 174. — P. 921–927.
340. Vaughey, J. T., Owejan, J., Thackeray, M. M. // Electrochem. a. Solid-State Lett. — 2007. — V. 10. — № 9. — P. A220–A224.
341. Wang F, Zhao, M., Song, X. // J. Power Sources. — 2008. — V. 175. — P. 558–563.
342. Tabuchi, T., Hochgatterer, N., Ogumi, Z., Winter, M. // J. Power Sources. — 2009. — V. 175. — P. 558–563.
343. Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, H., Sohn, H.-J. // Chem. Soc. Rev. — 2010. — V. 39. — P. 3115–3141.
344. Кукоз, Ф. И. Тепловые химические источники тока / Ф. И. Кукоз, Ф. Ф. Труш, В. И. Кондратенков. — Ростов н/Д : Изд-во Ростов. ун-та, 1989. — 208 с.
345. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина и А. М. Скундина. — М. : Моск. энергетич. ин-т (МЭИ), 2003. — 740 с.
346. Денискин, А. Г. // Автономная энергетика. — 2014. — № 32. — С. 46–51.
347. Guidotti, R. A., Masset, P. // J. Power Sources. — 2008. — V. 183. — P. 388–398.
348. Загоскин, Н. Н., Шишкина, С. В., Морачевский, А. Г. // Изв. Северо-Кавказ. науч. центра высшей школы. Техн. науки. — 1984. — № 4. — С. 13–16.
349. Dawn, B., Newman, J. // J. Electrochem. Soc. — 1987. — V. 134. — № 6. — P. 1309–1318.
350. Seefurth, R. N., Sharma, R. A. // J. Electrochem. Soc. — 1988. — V. 135. — № 4. — P. 796–800.
351. Mamantov, G. // Materials for Advanced Batteries / ed. D. W. Murphy [et al.]. — N. Y. : Plenum Press, 1980. — P. 111–122.
352. Cairns, E. J. // Proc. Third Int. Symp. on Molten Salts / ed. G. Mamantov [et al.]. — Electrochem. Soc. (USA), 1981. — P. 138–157.
353. Lovering, D. C. Molten Salts Technology. — N. Y. : Plenum Press, 1982. — 534 p.

354. *Marassi, R., Zamponi, Z.* // Molten Salt Chemistry / eds. G. Mamantov, R. Narassi. — Reidel Publishing Comp. (USA), 1987. — P. 491–515.

355. *Kaun, T. D., Nelson, P. A., Redey, L.* [et al.] // Electrochim. Acta. — 1993. — V. 38. — № 9. — P. 1269–1287.

356. *Sudworth, J. L.* // Phil. Trans. Royal Soc. London. — 1996. — V. 354. — P. 1595–1612.

357. *Шапот, М. Б.* Состояние и перспективы развития высокоэффективных среднетемпературных аккумуляторов / М. Б. Шапот, А. Г. Морачевский, С. Б. Ежов [и др.]. — М.: Информэлектро, 1977. — 76 с.

358. *Хилькевич, Л. З.* Итоги науки и техники. — М.: ВИНТИ, 1979. — Т. 5. Химические источники тока на основе новых электрохимических систем. — 152 с. — (Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую).

359. *Демидов, А. И., Симилов, И. А., Морачевский, А. Г.* // Химические источники тока. Межвуз. сб. — Новочеркасск: Изд-во Новочеркасск. политех. ин-та, 1983. — С. 3–9.

360. *Петрин, Б. К.* Итоги науки и техники. — М.: ВИНТИ, 1986. — Т. 8. Химические источники тока с высокой энергоемкостью. — 134 с. — (Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую).

361. *Львов, А. Л., Гниломедов, А. А., Протасов, Е. Н.* // Исследования в области химических источников тока: Межвуз. сб. Вып. 6. — Саратов: Саратовск. ун-т, 1979. — С. 3–6.

362. *Протасов, Е. П., Гниломедов, А. А., Львов, А. Л.* [и др.] // Электрохимия. — 1981. — Т. 17. — № 6. — С. 913–915.

363. *Исхаков, Р., Гончаров, В. И., Ивашков, А. И.* // Химические источники тока: Межвуз. сб. — Новочеркасск: Изд-во Новочеркасск. политех. ин-та, 1983. — С. 10–15.

364. *Sammells, A. F.* // J. Electrochem. Soc. — 1978. — V. 125. — № 10. — P. 1632–1635.

365. *Иванов, А. С., Гниломедов, А. А.* // Исследования в области прикладной электрохимии. Межвуз. науч. сб. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1984. — С. 58–65.

366. *Григорьева, Е. М., Волгин, М. А., Львов, А. Л.* // Электрохимия. — 1982. — Т. 18. — № 11. — С. 1473–1476.

367. *Алисова, С. П.* Германий-литий. Диаграммы состояния металллических систем / С. П. Алисова, П. Б. Будберг; под ред. Н. В. Агеева. — М.: ВИНТИ, 1968. — Вып. 12. — С. 574.

368. *Boukamp, B. A., Lesh, G. C., Huggins, R. A.* // J. Electrochem. Soc. — 1981. — V. 135. — № 8. — P. 725.
369. Regenerative EMF Cells // *Advances in Chemistry* / eds. C. E. Crouthamel, H. L. Recht. — Amer. Chem. Soc. Washington, 1967. — V. 64.
370. *Морачевский, А. Г., Тазетдинов, Р. Г., Гольба, В. С., Демидов, А. И.* // Физико-химические исследования в технологических процессах: Межвуз. сб. — Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1977. — С. 71–75.
371. *Квасников, Л. А.*, Регенеративные топливные элементы / Л. А. Квасников, Р. Г. Тазетдинов. — М.: Атомиздат, 1978. — 168 с.
372. *Демидов, А. И., Морачевский, А. Г.* // Физико-химические исследования в технологических процессах: Межвуз. сб. — Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1977. — С. 46–57.
373. *Тазетдинов, Р. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1972. — Т. 45. — № 7. — С. 1503–1506.
374. *Тазетдинов, Р. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1972. — Т. 45. — № 8. — С. 1734–1739.
375. *Тазетдинов, Р. Г.* // Журн. прикл. химии. — 1975. — Т. 48. — № 11. — С. 2462–2466.
376. *Kim, H., Bousen, D. A., Newhouse, J. M.* [et al.] // Chem. Rev. — 2013. — V. 113. — P. 2073–2099.
377. *Wang, K., Jiang, K., Chung, B.* [et al.] // Nature. — 2014. — V. 514. — P. 348–350.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЯ	10
2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ	
IV А ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	15
2.1. УГЛЕРОД	15
2.2. КРЕМНИЙ	23
2.3. ГЕРМАНИЙ	27
2.4. ОЛОВО	30
2.5. СВИНЕЦ	33
3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ	
СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЛИТИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ	
IV А ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	37
3.1. СИСТЕМА ЛИТИЙ-УГЛЕРОД	37
3.2. СИСТЕМА ЛИТИЙ-КРЕМНИЙ	43
3.3. СИСТЕМА ЛИТИЙ-ГЕРМАНИЙ	54
3.4. СИСТЕМА ЛИТИЙ-ОЛОВО	59
3.5. СИСТЕМА ЛИТИЙ-СВИНЕЦ	74
4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV А (14-й) ГРУППЫ	
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	
В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ И ДРУГИХ	
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ ЭНЕРГИИ	89
4.1. ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ	89
4.2. ТЕПЛОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА	
С РАСПЛАВЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	102
4.3. ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ	
ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА	
С РАСПЛАВЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	111
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	114

*Андрей Георгиевич МОРАЧЕВСКИЙ,
Александр Иванович ДЕМИДОВ*

**ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ ЛИТИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ
УГЛЕРОДА (C, Si, Ge, Sn, Pb)**

Под редакцией А. А. Поповича

Монография

Издание второе, исправленное и дополненное

Редакция естественнонаучной литературы

Ответственный редактор *Т. С. Спирина*

Подготовка макета *С. В. Орловский*

Корректор *А. В. Финкельштейн*

Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028

от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А

Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А

тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93

e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6

тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1

тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 04.07.19.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 7,14. Тираж 100 экз.

Заказ № 449-19.

Отпечатано в полном соответствии

с качеством предоставленного оригинал-макета

в АО «Т8 Издательские Технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.