

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ    А. И. ДЕМИДОВ

# ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ СПЛАВОВ СУРЬМЫ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

		1    2																																										
		1    2																																										
3	Li	4	Be																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne													
11	Na	12	Mg																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar													
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr									
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe									
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn									
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Uun	111	Uuu	112	Uub																					
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																	
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr																	

Санкт-Петербург  
2018

*А. Г. Морачевский    А. И. Демидов*

# ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ СПЛАВОВ СУРЬМЫ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

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



**ПОЛИТЕХ-ПРЕСС**

Санкт-Петербургский  
политехнический университет  
Петра Великого

Санкт-Петербург  
2018

*Морачевский А. Г. Термодинамика и электрохимия сплавов сурьмы со щелочными металлами / А. Г. Морачевский, А. И. Демидов ; под ред. А. А. Поповича. — СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2018. — 146 с.*

В монографии суммированы и анализируются термодинамические и электрохимические свойства сплавов, образованных сурьмой со щелочными металлами: литием, натрием, калием, рубидием и цезием. Сплавы и соединения сурьмы с литием входят в число перспективных анодных материалов для следующих поколений литий-ионных аккумуляторов. Сплавы и соединения сурьмы могут быть использованы в качестве анодного материала в натрий-ионных аккумуляторах, разработка которых ведется весьма интенсивно начиная с 2012 г. Сплавы сурьмы с другими щелочными металлами также представляют интерес для различных областей техники.

Книга содержит обширный материал справочного характера, в значительной степени опирается на исследования самых последних лет и может быть полезна широкому кругу аспирантов, научных и инженерно-технических работников, занимающихся химическими источниками тока различных классов, а также работающих в области полупроводникового материаловедения.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	9
Список литературы к введению .....	16
<b>Часть I. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С СУРЬМОЙ</b> .....	18
<i>Глава 1. Термодинамические свойства индивидуальных щелочных металлов</i> .....	18
1.1. Общая характеристика щелочных металлов .....	18
1.2. Термодинамические свойства лития .....	22
1.3. Термодинамические свойства натрия.....	25
1.4. Термодинамические свойства калия .....	29
1.5. Термодинамические свойства рубидия .....	32
1.6. Термодинамические свойства цезия.....	34
Список литературы к главе 1 .....	37
<i>Глава 2. Термодинамические свойства сурьмы</i> .....	39
Список литературы к главе 2 .....	42
<i>Глава 3. Система литий – сурьма</i> .....	43
3.1. Фазовая диаграмма .....	43
3.2. Термодинамические свойства жидких сплавов лития с сурьмой .....	45
3.3. Электрохимическое исследование твёрдых фаз в системе литий-сурьма .....	47
3.4. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе литий-сурьма.....	50
Список литературы к главе 3 .....	55

<b>Глава 4. Система натрий — сурьма</b> .....	56
4.1. Фазовая диаграмма.....	56
4.2. Термодинамические свойства жидких сплавов натрия с сурьмой.....	56
4.3. Электрохимические исследования твёрдых фаз в системе натрий-сурьма.....	60
4.4. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе натрий-сурьма.....	62
Список литературы к главе 4.....	66
<b>Глава 5. Система калий — сурьма</b> .....	68
5.1. Фазовая диаграмма.....	68
5.2. Термодинамические свойства жидких сплавов калия с сурьмой.....	69
5.3. Электрохимические исследования твёрдых фаз в системе калий-сурьма.....	73
5.4. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе калий-сурьма.....	76
Список литературы к главе 5.....	79
<b>Глава 6. Системы рубидий — сурьма и цезий — сурьма</b> .....	81
6.1. Фазовые диаграммы систем рубидий-сурьма и цезий-сурьма.....	81
6.2. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в твёрдом состоянии в системе рубидий-сурьма.....	83
6.3. Термодинамические свойства твёрдых фаз и жидких сплавов в системе цезий-сурьма.....	85
Список литературы к главе 6.....	89
<b>Глава 7. Термодинамика жидкометаллических трёхкомпонентных систем с участием сурьмы и щелочного металла</b> .....	90
Список литературы к главе 7.....	105
<b>Часть I. ПРИМЕНЕНИЕ СУРЬМЫ, ЕЁ СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ</b> .....	107
<b>Глава 8. Общие сведения о литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах</b> .....	107
8.1. Литий-ионные аккумуляторы.....	107

8.2. Натрий-ионные аккумуляторы.....	116
Список литературы к главе 8 .....	124
<i>Глава 9. Анодные материалы на основе сурьмы, её соединений и сплавов для литий-ионных аккумуляторов .....</i>	<i>127</i>
Список литературы к главе 9 .....	134
<i>Глава 10. Анодные материалы на основе сурьмы, её соединений и сплавов для натрий — ионных аккумуляторов .....</i>	<i>138</i>
Список литературы к главе 10 .....	143

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию специалистов книга входит в серию монографий о термодинамических свойствах и электрохимическом поведении сплавов, содержащих щелочные металлы, в жидком и твёрдом состояниях. Ранее по этой тематике нами были опубликованы монографии «Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb)» (СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.), «Термодинамика и электрохимия систем литий – халькоген и натрий – халькоген» (СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. 203 с.). В значительной степени монографии базируются на термодинамических и электрохимических исследованиях сплавов, содержащих щелочные металлы (литий, натрий), выполненных на кафедре физической химии ныне Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

Издание серии монографий по термодинамике и электрохимии сплавов щелочных металлов связано с проявившимся в XXI веке большим интересе к поиску перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов последующих поколений, с огромным потоком исследований в последние 10 лет натрий-ионных аккумуляторов, аккумуляторов на основе систем натрий-сера и натрий-селен, пригодных для работы при комнатной температуре. В последние годы также возобновился интерес к жидкометаллическим аккумуляторам с расплавленными электролитами. Тепловые (резервные) источники тока для разнообразных автономных объектов третьего поколения основываются на применении сплавов литий-кремний в качестве анодного материала, исследуются и другие сплавы лития.

Книга состоит из введения и двух частей, включающих десять небольших глав. Введению нами отводится особая роль. Оно должно показать масштабы исследований по тематике, связанной с применением различных анодных материалов в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах. Для этого во введении основное внимание уделено крупным обзорным работам, опубликованным в XXI веке, включая 2017 г. При этом указываются полное название обзора (на том языке, на котором он написан), указывается число источников, включённых в обзор, страна или учреждение, к которым относятся авторы обзора. Всё это даёт представление о размахе работ, участии в их проведении специалистов различных стран (прежде всего США, Китая, Японии, Южной Кореи).

Первая часть монографии включает семь глав, из которых первые две содержат сведения о термодинамических и некоторых других свойствах чистых компонентов. Хотя термодинамические свойства лития и натрия ранее описаны в монографиях этой серии, исходя из малого объёма этой главы и удобства читателей, эти сведения повторяются в первой главе, вторая глава посвящена термодинамическим свойствам сурьмы. Главы с третьей по седьмую включительно содержат материал о термодинамических и электрохимических исследованиях сплавов щелочных металлов с сурьмой. Для систем Li-Sb, Na-Sb и K-Sb сведения изложены в определённом порядке и достаточно подробные, они составляют основное содержание монографии. Для систем Rb-Sb и Cs-Sb, совместно описанных в главе 6, сведения носят отрывочный характер, только то, что удалось найти в литературе. В главе 7 суммированы результаты исследований термодинамических свойств трёхкомпонентных систем на основе сурьмы и с участием какого-либо щелочного металла. Вторая часть монографии включает восьмую, девятую и десятую главы. В восьмой главе содержатся сведения общего характера о развитии исследований в области литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Девятая и десятая главы посвящены анодным материалам, содержащим сурьму, её соединения и сплавы применительно к литий-ионным и натрий-ионным аккумуляторам соответственно. Приводимые сведения



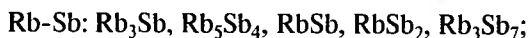
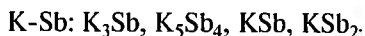
не претендуют на полноту охвата всех опубликованных по этому вопросу работ, такой задачи мы перед собой не ставили.

Серия монографий, посвященных термодинамике и электрохимии щелочных металлов и их сплавов с различными элементами, применению их в системах преобразования энергии издаётся по инициативе директора Института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого доктора технических наук, профессора Анатолия Анатольевича Поповича, руководителя Российско-китайской научно-исследовательской лаборатории по функциональным материалам. Авторы благодарны ему за постоянное внимание и поддержку.

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы щелочных металлов с сурьмой, их термодинамические свойства в твёрдом и жидком состояниях, электрохимическое поведение в различных средах — в апротонных растворителях, ионных жидкостях, расплавленных электролитах — представляют интерес для ряда областей науки и техники.

Сурьма, являющаяся металлоидом (или полуметаллом), расположена в V-ой группе периодической системы элементов (в 15-ой группе длиннопериодного варианта периодической системы). Она образует со щелочными металлами прочные интерметаллические соединения, число которых растёт от лития к цезию:



Во всех системах наиболее высокой стабильностью обладают плавящиеся конгруэнтно соединения  $A_3\text{Sb}$  (A — щелочной металл). Их температуры плавления понижаются от лития к цезию:  $\text{Li}_3\text{Sb}$  — выше  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$  —  $857^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$  —  $812^\circ\text{C}$ ,  $\text{Rb}_3\text{Sb}$  —  $733^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  —  $725^\circ\text{C}$ .

Термодинамические свойства твёрдых фаз в системах, образованных сурьмой с литием, натрием или калием, изучались методом снятия поляризационных кривых А.Г. Морачевским с сотр. (Ленинградский политехнический институт, Кафедра физиче-

ской химии). Термодинамические свойства систем Na-Sb, K-Sb, Rb-Sb и Cs-Sb в твёрдом состоянии исследованы методом измерения давления насыщенного пара Г.Ф. Ворониным с соавторами (Московский государственный университет, Лаборатория химической термодинамики). Отдельные исследования антимонидов щелочных металлов в твёрдом состоянии проводились под руководством С.А. Шукарева (Ленинградский государственный университет, Кафедра неорганической химии) методом калориметрии растворения. Целый ряд соединений сурьмы со щелочными металлами в твёрдом состоянии обладает полупроводниковыми свойствами.

Сравнительно недавно был опубликован большой обзор: «Thermodynamic properties of solid binary antimonides» (Missouri University of Science and Technology, USA. 2013. 300 ссылок) [1], в котором значительное внимание уделено работам, выполненным в СССР до 1991 г. (108 ссылок на эти исследования). После 1991 г. исследований подобного рода в России почти не проводилось.

Большой интерес и прикладное значение представляют сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов сурьмы со щелочными металлами, прежде всего, литием, натрием и калием. Имеющиеся экспериментальные данные рассмотрены в соответствующих разделах монографии. Жидкие сплавы щелочных металлов с сурьмой характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения, высокой степенью упорядоченности в жидком состоянии. Наряду с термодинамическими характеристиками это подтверждается измерениями электропроводимости жидких сплавов, изучением других физико-химических свойств.

В конце XX века была показана перспективность использования в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах ряда металлов и сплавов, а также сурьмы и её соединений. Это привело к появлению большого числа экспериментальных исследований, которые в той или иной степени рассмотрены в обзорных работах. Упомянем здесь лишь некоторые из них.

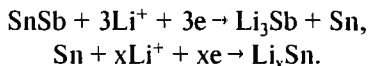
Вероятно первой крупной работой, посвященной электро-ным материалам для литий-ионных аккумуляторов явился обзор: «Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries» (Technical University, Graz, Austria, 1998. 1041 ссылка) [2]. Обзор охватывает исследования, относящиеся к интеркаляции ионов лития в различные материалы, опубликованные в период с 1946 по 1997 гг. включительно, однако подавляющее большинство публикаций относится к 90-ым годам прошлого века. Сурьма упоминается в числе элементов, наряду с металлами, которые могут служить матрицей при внедрении ионов лития, но ссылок на конкретные работы, относящиеся к сурьме, не приводится.

В обзоре: «Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов» (Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва; Институт проблем химической физики РАН. Московская обл. 2002. 387 ссылок) [3] указывается на возможность использовать для изготовления отрицательного электрода двухфазную систему, состоящую из смеси порошков олова и интерметаллического соединения олова с сурьмой. Отмечается также возможность применения интерметаллического соединения InSb. Относительно мало внимания уделяется сурьме и её сплавам в обзоре: «Новые активные материалы для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов» (Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина; Ягеллонский университет, Краков, Польша. 2002. 387 ссылок) [4].

В небольшом обзоре: «Recent development in anode materials for lithium batteries» (Argonne National Laboratory, USA; Uppsala University, Sweden. 2002. 19 ссылок) [5] сообщается о применении в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов интерметаллических соединений InSb, Cu<sub>2</sub>Sb, MnSb, Mn<sub>2</sub>Sb. В другой работе: «Anodic materials for rechargeable Li-batteries» (University of Technology, Graz, Austria. 2002) [6] рассмотрено применение в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов сплавов систем Sn-Sb, Sb-Ag, Sn-Sb-Ag, подробно обсуждено протекание зарядно-разрядных процессов.

Значительное внимание применению сплавов сурьмы в качестве отрицательного электрода (анода) литий-ионных аккумуляторов уделено в работе: «Metal alloy electrode configurations for advanced lithium-ion batteries» (University of Rome, Italia. 2009) [7] и в обзоре: «Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries» (Berkeley, USA; Seoul, South Korea. 2010. 313 ссылок) [8]. В обзоре сплавам сурьмы и композитам на их основе посвящен отдельный раздел.

В обзоре «Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов» (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва. 2013. 696 ссылок) [9] отмечается, что сплав олова с сурьмой оказывается лучшей матрицей для обратимого внедрения лития, чем чистая сурьма. В системе Sn-Sb образуются только один интерметаллид SnSb. При внедрении лития происходит распад этого интерметаллида с образованием отдельных фаз – сплавов лития с сурьмой и оловом:



На зарядных и разрядных кривых регистрируются плато, соответствующие отдельным стадиям этого процесса. Анодная экстракция основной массы лития происходит при потенциалах электрода от 0.6 до 1.0 В (относительно литиевого электрода). Столь высокие значения потенциала процессов указывают на участие в нём сурьмы. Общая обратимая ёмкость может достигать до  $600 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . В том же обзоре [9] отмечается, что трехкомпонентные системы с участием сурьмы (Sn-Sb-Ag, Sn-Sb-Ni, Sn-Sb-Cu, Sn-Sb-Co) в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов не имеют каких-либо существенных преимуществ.

Специально системе литий-сурьма, её термодинамическим свойствам и применению в ХИТ различного назначения посвящен обзор: «Сплавы системы литий-сурьма: фазовая диаграмма, термодинамические свойства, электрохимическое поведение в расплавленных и неводных электролитах, применение в литий-

ионных аккумуляторов» (Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого. 2015. 125 ссылок) [10]. В обзоре суммируются сведения о фазовой диаграмме, термодинамических свойствах твёрдых фаз и жидких сплавов системы литий-сурьма. Приводятся примеры применения сурьмы, её сплавов и соединений в литий-ионных аккумуляторах. Специальное внимание уделено работам, в которых изучались процессы сплавообразования при катодной поляризации сурьмы в расплавленных электролитах. Эти работы позволили однозначно установить число и состав образующихся соединений в системе литий-сурьма, определить границы фазовых областей, оценить изменение энергии Гиббса образующихся соединений. Электрохимические измерения внесли основной вклад в установление фазовой диаграммы системы и определение термодинамических свойств интерметаллических соединений.

Большой интерес представляет возвращение к исследованиям жидкометаллических источников тока с расплавленными электролитами, которые целый ряд лет казались забытыми. О вновь возникшем интересе к ним свидетельствует обзор: «Liquid metal batteries: past, present, and future» (Massachusetts Institute of Technology, USA. 2013. 190 ссылок) [11]. В качестве конкретного примера можно указать на работу: «Lithium-antimony-lead liquid metal battery for grid-level energy storage» [12], которая будет рассмотрена в соответствующем разделе монографии. В обзоре [11] широко цитируются работы авторов данной монографии по этой тематике (16 ссылок), выполненные в более ранние годы.

В самые последние годы проявляется большой интерес к разработке химических источников тока с использованием натрия. В основе такого интереса, прежде всего, лежит то, что при сходных термодинамических характеристиках протекающих в ХИТ процессов и, соответственно, близких электрохимических показателей, натрий значительно доступнее лития, как в виде металла, так и в виде соединений. Природные ресурсы натрия практически неисчерпаемы, в отличие от лития, относящегося к редким металлам.

Первое сообщение о возможности создания натрий-ионного аккумулятора относится к 1993 г.: «Electrochemical insertion of sodium into carbon» [13]. Однако на фоне успешно начавшейся в 1991 г. коммерциализации литий-ионных аккумуляторов исследования процессов внедрения натрия в углеродсодержащие и другие материалы развития не получили. Устойчивый интерес к натрий-ионным аккумуляторам возник значительно позднее, в 2008-2010 гг., появились крупные работы обобщающего характера: «Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries» (National University, Seoul, Republic of Korea; Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA. 2012) [14]; «Sodium and sodium ion energy storage batteries» (University of Waterloo, Canada. 2012) [15]; «Sodium-ion batteries» (Argonne National Laboratory, USA) [16].

О большом интересе, который проявляется к изучению натрий-ионных аккумуляторов, можно косвенно судить по числу ссылок на оригинальные исследования, содержащихся в обзорных работах, уже появившихся в последние годы. В одном из первых обзоров по этой тематике испанских авторов «Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems» (2012. 102 ссылки) [17] основное внимание сосредоточено на катодных материалах и электролитах. К тому времени ещё не было достаточно сведений о возможном разнообразии анодных материалов, в частности о перспективах применения сплавов на основе олова или сурьмы. В более позднем обзоре по этой тематике: «Research development on sodium-ion batteries» (Tokyo University of Science, Kyoto University, Japan. 2014. 398 ссылок) [18] уже значительное внимание уделено анодным материалам на основе углерода, соединениям титана, олову, сурьме, композитам и сплавам на их основе. В частности, отмечается, что отрицательный электрод, представляющий собой композит  $\text{Sb-C}$ , обладает обратимой ёмкостью  $610 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{g}^{-1}$ , соответствующей образованию соединения  $\text{Na}_3\text{Sb}$ , стабильно циклируется. Хорошие результаты достигаются при использовании в качестве анодного материала композита  $\text{SnSb-C}$ .

Японскими авторами из университетов Токио и Киото опубликован также другой обзор на близкую тему: «Practical issues and future perspective for Na-ion batteries» (2015. 132 ссылок) [19]. Специальный раздел, посвященный анодным материалам на основе металлов и сплавов, содержится в обзоре Куловой и Скундина: «От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам» (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва. 2016. 310 ссылок) [20]. Авторы отмечают, что по существующим оценкам при текущем потреблении лития его запасов хватит на 150 лет. Кроме того, мировые цены на основное сырьё для материалов литий-ионного аккумулятора – карбонат лития – в 20–30 раз превышает цены на карбонат натрия [20]. Авторы анализируют экспериментальные исследования, в которых в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов применялись сурьма (в виде наностержней), композиты Sb-C, сплавы Sn-Sb, более сложные композиты с участием сурьмы. В заключительной части обзора [20] отмечается, что по состоянию исследований на 2016 г. на основе сурьмы, олова, некоторых других материалов могут быть получены аноды с ёмкостью до  $500 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  с хорошими показателями циклируемости. Более скромные результаты пока достигнуты для катодных материалов. В 2016 г. был опубликован ещё один обзор, посвященный всестороннему рассмотрению электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов: «Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries» (Seoul National University, Republic of Korea. 2016. 472 ссылки) [21].

Особый интерес в рамках данной монографии представляет экспериментальное исследование [22], в котором в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов изучалось применение оксидов и сульфидов сурьмы: «High-performance sodium-ion batteries and flexible sodium-ion capacitors based on  $\text{Sb}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ )/carbon fiber cloth» (Central South University, Changsha, China). В работе описано получение наночастиц исследуемых материалов, достигнута стабильная высокая ёмкость при длительном циклировании (500 циклов) и высокой плотности тока.



Наиболее информативным из числа известных к настоящему времени обзоров, посвящённых натрий-ионным аккумуляторам, является обзор: «Sodium-ion batteries: present and future» (Hanyang University, Seoul, South Korea. 2017. 643 ссылки) [23]. При этом 73.9 % упомянутых в обзоре работ опубликовано в 2012-2016 гг. С каждым годом число публикаций росло. В обзоре достаточное внимание уделено сурьме и интерметаллическим соединениям, содержащим сурьму.

#### Список литературы к введению

1. Schlesinger M.E // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 8066-8091.
2. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. // Adv. Mater. 1998. V. 10, P. 725-763.
3. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 4. С. 378-398.
4. Барсуков В.З., Ильин Е.А.М., Яскула М. // Электрохим. энергети-ка. 2002. Т. 2, № 4. С. 153-164.
5. Thackeray M.M., Vaughey J.T., Fransson L.M.L. // J. Metals (JOM). 2002. March. P. 20-23.
6. Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. // J. Power Sources. 2002. V. 103. P. 151-160.
7. Hassoun J., Panero S., Scrosati B. // Fuel Cells. 2009. № 3. P. 277-283.
8. Park C.-M., Kim J.-H., Kim H., Sohn H.-J. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 3115-31412.
9. Кулова Т.Л. // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 1. С. 3-28.
10. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 11. С. 1521-1533. Morachevskii A.G. // Russ. J. Applied Chem. 2015. V. 88, № 11. P. 1637-1649.
11. Kun H., Boysen D.A., Newhouse J.M. et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 2075-2099.
12. Wang K., Jiang K., Chung b. et al. // Nature. 2014. V. 514. P. 348-350.
13. Doeff M.M., Ma Y., Visko S.J., Jonghe L.C. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. L169-L170.
14. Kim S.-W., Seo D.H., Ma X. et al. // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. P. 710-721.
15. Ellis B, Nasar L.F. // Current Opinion in Solid State and Materials Sci. 2012. V. 16/ P. 168-177.
16. Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23/ P. 947-958.

17. Palomares V., Serras P., Villaluenga I. et al. // *Energy Environ Sci.* 2012. V. 5. P. 5884-5901.
18. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11636-11682.
19. Kubota K., Komaba S. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. P. A2538-A2550.
20. Кулова Т.Л., Скундин А.М. // *Электрохим. энергетика.* 2016. Т. 16, № 3. С. 122-15....
21. Kim H., Kim H., Ding Z. et al. // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. N 1600943. P. 1-38.
22. Liu S., Cai Z., Zhou J. et al. // *J. Materials Chemistry A.* 2017. V. 5. P. 9169-9176.
23. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3529-3614.

# ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С СУРЬМОЙ

## ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 1.1. Общая характеристика щелочных металлов

Щелочные металлы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций — образуют однородную группу с весьма простой электронной конфигурацией:  $ns^1$ , где  $n$  — порядковый номер периода.

Соединения натрия и калия были известны ещё в глубокой древности, в виде металлов их получил английский химик Г. Дэви в 1807 г. электролизом расплавленных гидроксидов. Литий был открыт и признан щелочным металлом в 1817 г. шведским химиком А. Арфведсоном, когда он работал в лаборатории знаменитого И. Берцелиуса. Тогда же было показано, что главными источниками лития служат минералы сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  и лепидолит  $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_3$  (приблизительный состав). Г. Дэви выделил металлический литий в 1818 г. электролизом расплавленного  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Рубидий был открыт как примесь в минерале лепидолите немецкими химиками Р. Бунзеном и Г. Кирхгоффом с помощью спектрального анализа в 1861 г. Ими же в 1860 г. открыт цезий.

Франций, элемент 87, был предсказан Д.И. Менделеевым как эка-цезий, а был открыт только в 1939 г. французским радиохимиком М. Перей. Элемент образуется в результате распада  $^{227}\text{Ac}$  в ряду  $^{235}\text{U}$ .

Нами франций рассматриваться не будет. Его общее содержание в земной коре оценивается в  $2 \cdot 10^{-22} \%$ .

Литий по своей распространенности в земной коре,  $1,8 \cdot 10^{-3} \%$  (по массе) относится к числу редких элементов, наиболее важным минералом является уже упоминавшийся сподумен.

Натрий (2.27 %) – пятый из числа наиболее распространённых металлов в земной коре (после алюминия, железа, кальция и магния). Калий (1.84 %) – следующий по распространенности металл после натрия. Рубидий ( $7,8 \cdot 10^{-3} \%$ ) и цезий ( $2,6 \cdot 10^{-4} \%$ ) относятся к числу редких металлов.

Атомные свойства щелочных металлов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Атомные свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Атомный номер	3	11	19	37	55
Число природных изотопов	2	1	2+1p*)	1+1p*)	1
Атомная масса	6.94	22.99	39.10	85.47	132.91
Электронная конфигурация	[He]2s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Kr]5s <sup>1</sup>	[Xe]5s <sup>1</sup>
Энергия ионизации, кДж · моль <sup>-1</sup>	520.2	495.8	418.8	403.0	375.7
Сродство к электрону, кДж · моль <sup>-1</sup>	59.8	52.9	46.36	46.88	45.5
Металлический радиус, нм	0.152	0.186	0.227	0.248	0.265
Ионный радиус к.ч. 6, нм	0.076	0.102	0.138	0.152	0.167

\*) Калий и рубидий имеют по одному радиоактивному изотопу с большим периодом полураспада:  $^{40}\text{K}$ ,  $\tau_{1/2} = 1.277 \cdot 10^9$  лет,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $\tau_{1/2} = 4.75 \cdot 10^{10}$  лет.

Относительно большой молярный объём и низкая величина энергии ионизации атомов щелочных металлов по сравнению с другими элементами [1] обуславливают характерные особенности всей группы щелочных металлов. Внутри группы наблюдается плавное изменение свойств. Слабая связь единственного валентного электрона приводит к низким температурам плавления и кипения, низким значениям плотности, теплот сублимации, испа-

рения и ионизации. Элементы группы щелочных металлов имеют большие атомный и ионный радиусы, очень высокие тепло- и электропроводимость. Литий имеет самый маленький размер атома, самые высокие значения энергии ионизации, температуры плавления и теплоты атомизации среди щелочных металлов. Он также имеет самую низкую величину плотности среди элементов в твердом состоянии (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Физические свойства щелочных металлов**

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	453.7	371	336.4	312.6	301.5
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	1620	1170.5	1039.5	959.2	943.2
Плотность, 293 K, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	0.534	0.968	0.856	1.532	1.90
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	2.93	2.64	2.39	2.20	2.09
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	148	99	79	76	67
$\Delta H_{\text{обр. одноат. газа}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	162	108	89.6	82.0	78.2
Молярный объем, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	13.10	23.80	43.50	55.48	67.84

Все щелочные металлы придают пламени характерную окраску, что связано с легкостью возбуждения внешних электронов. Это обстоятельство лежит в основе их аналитического определения методом пламенной фотометрии или атомно-абсорбционной спектроскопии.

Легкость, с которой внешний  $ns^1$ -электрон вовлекается в образование химической связи, в сочетании с очень высокой второй энергией ионизации, хорошо объясняют высокую химическую активность этих элементов и тот факт, что их степень окисления в соединениях никогда не превышает +1. Щелочные металлы имеют яркий блеск на срезе, однако быстро тускнеют на воздухе из-за взаимодействия с кислородом и влагой. Реакции с галогенами протекают бурно, иногда со взрывом. Весьма интенсивно взаимодействуют щелочные металлы с халькогенами. По отношению к многим оксидам и галогенидам щелочные металлы являются сильными восстановителями.

Малые размеры атома лития в целом ряде случаев приводят к появлению у него особых свойств по сравнению с другими щелочными металлами. Литий неограниченно смешивается с натрием только при температуре выше 653 К и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием, в то время как все другие щелочные металлы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. Литий во многом похож на магний («диагональное сходство»), что связано с близкими значениями ионных радиусов:  $r(\text{Li})$  0.076 нм,  $r(\text{Mg})$  0.072 нм. Более подробно это рассмотрено в работе [1].

Щелочные металлы образуют соединения со всеми обычными анионами и часто используются для иллюстрации закономерностей в пределах одной группы. Как правило, эти соединения рассматривают в рамках простейшей модели ионной связи. При этом принимается практически полное разделение заряда между катионной и анионной частями кристаллической решетки. В этой модели ионы считают твёрдыми недеформируемыми сферами, несущими заряд, кратный заряду электронов  $ze$ . Модель отличается наглядностью и простотой, но даже для простых солей всё чаще отмечается её неадекватность. Тем более это заметно для систем, анионную часть которых составляют халькогены.

Если учесть, что все простые катионы имеют положительный заряд и несколько свободных орбиталей (являются потенциальными акцепторами электронов), а все простые анионы имеют отрицательный заряд и несколько неподелённых пар электронов (являются донорами электронной пары), то нельзя исключить, что расположение этих доноров и акцепторов электронных пар может привести хотя бы к частичному переносу электронной плотности, т.е. внести долю ковалентной связи. Классической концепции ионного связывания наиболее соответствуют галогениды щелочных металлов. Сведения о характере связи в системах щелочной металл – сурьма при наличии в литературе будут рассмотрены в соответствующих разделах книги.

При описании термодинамических свойств индивидуальных щелочных металлов в виде таблиц приводятся справочные дан-

ные, содержащиеся в издании Геологической службы США (1995 г.) [2]. Приводятся также данные из других источников, представленные в иной форме.

## 1.2. Термодинамические свойства лития

Термодинамические характеристики лития в широком интервале температур по данным справочника [2] приведены в табл. 1.3. Применение соответствующих термодинамических функций при выполнении расчётов рассмотрено в справочнике [3] и в учебном пособии [4].

Таблица 1.3

Термодинамические характеристики лития [2]

T, К	$C_p^\circ$	$S_T^\circ$	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>			
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

Таблица 1.4

## Термодинамические характеристики лития [5]

$T, K$	$C_p^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$	$H_T^\circ - H_0^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S_T^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$	$-G_T^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
298.15	24.86	4.632	29.12	4.050
300	24.88	4.678	29.27	4.104
400	27.58	7.280	36.74	7.416
453.67	29.77	8.819	40.35	9.487
453.67	30.37	11.82	46.96	9.487
500	30.07	13.22	49.90	11.73
600	29.58	16.20	55.33	17.00
700	29.25	19.14	59.87	22.77
800	29.02	22.05	63.76	28.95
900	28.87	24.95	67.16	35.50
1000	28.79	27.83	70.20	42.37
1100	28.78	30.71	72.95	49.53
1200	28.84	33.59	75.45	56.95
1300	28.94	36.48	77.76	64.62
1400	29.11	39.38	79.91	72.50
1500	29.33	42.30	81.93	80.59
1600	29.61	45.25	83.83	88.88

В табл. 1.4 приводятся данные о теплоёмкости лития  $C_p^\circ$ , изменении энтальпии  $H_T^\circ - H_0^\circ$ , абсолютной энтропии  $S_T^\circ$  и величине энергии Гиббса:  $G_T^\circ = H_T^\circ - TS_T^\circ$ , указанные в монографии Быстрова с соавторами [5] на основании математической обработки экспериментального материала большого числа авторов для конденсированной фазы в интервале температур 298.15–3000 К. В табл. 1.4 эти данные приводятся только до температуры ниже точки кипения лития при стандартном давлении.

В табл. 1.5. приведены величины давления насыщенного пара лития по данным монографии [5]. Рекомендуемые значения давления насыщенного пара получены путем анализа наиболее надежных экспериментальных данных большого числа авторов. Погрешность данных в интервале температур 1000–1500 К оце-



Таблица 1.5

## Давление насыщенного пара лития [5]

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

нивается в  $\pm 1 \%$ , увеличиваясь для более высоких температур до 2–3 %. Для температур ниже 1000 К данные о давлении пара получены расчётным путем исходя из температурной зависимости  $P=f(T)$  выведенной на основании данных для более высоких температур. В табл. 1.5 мы ограничиваемся данными о давлении насыщенного пара до 1600 К.

В монографии [5] 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 табл. 1.6 мы ограничиваемся значениями плотности жидкого лития в интервале температур от точки плавления до 1500 К.

Таблица 1.6

## Плотность жидкого лития [5]

$T, K$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, K$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, K$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
$T_{\text{пл}}$	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 справочнике [6] приводятся такие значения плотности лития:

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

В том же справочнике приводятся величины теплоёмкости лития в расчёте на 1 кг металла:

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

Имеются сведения о величине поверхностного натяжения жидкого лития (табл. 1.7).

Таблица 1.7

**Поверхностное натяжение жидкого лития [5]**

$T, K$	$\sigma, мН \cdot м^{-1}$	$T, K$	$\sigma, мН \cdot м^{-1}$	$T, K$	$\sigma, мН \cdot м^{-1}$
$T_{пл}$	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 ( $\sigma$ ,  $мН \cdot м^{-1}$ ,  $T$  в  $K$ ):

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

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

Более подробные сведения о свойствах лития можно найти в монографиях [7-12].

### 1.3. Термодинамические свойства натрия

Термодинамические характеристики натрия по данным справочника [2] приведены в табл. 1.8.

Для сравнения в табл. 1.9 приводятся термодинамические характеристики натрия в конденсированных фазах по данным монографии [5]. Мы ограничились температурами, не достигающими точки кипения.

Таблица 1.8

## Термодинамические характеристики натрия [2]

T, K	$C_p^\circ$	$S_T^\circ$	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж · моль <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>			
298.15	28.15	51.46	0.00	51.46
300	28.20	51.63	0.17	51.46
371	31.83	57.90	5.80	52.10
371	31.83	64.92	12.82	52.10
400	31.51	67.30	14.18	53.12
500	30.55	74.22	17.54	56.68
600	29.81	79.73	19.66	60.07
700	29.27	84.28	21.06	63.22
800	28.94	88.16	22.06	66.10
900	28.84	91.56	22.82	68.74
1000	28.94	94.61	23.43	71.18
1100	29.26	97.38	23.94	73.44
1170.5	29.61	99.21	24.28	74.93
1170.5	20.79	182.09	107.16	74.93
1200	20.79	182.61	105.04	77.57
1300	20.79	184.28	98.56	85.72
1400	20.79	185.82	93.01	92.81
1500	20.79	187.25	88.19	99.06
1600	20.79	188.59	83.97	104.62
1700	20.79	189.85	80.26	109.59
1800	20.79	191.04	76.96	114.08

Таблица 1.9

## Термодинамические характеристики натрия [5]

T, K	$C_p^\circ$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$H_T^\circ - H_0^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$S_T^\circ$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$-G_T^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
298.15	28.23	6.460	51.30	8.835
300	28.26	6.512	51.47	8.930
371.02	31.51	8.614	57.75	12.81
371.02	31.80	11.21	64.75	12.81

Окончание таблицы 1.9

$T, K$	$C_p^\circ,$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$H_T^\circ - H_0^\circ,$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$S_T^\circ,$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$-G_T^\circ,$ кДж · моль <sup>-1</sup>
400	31.53	12.13	67.14	14.72
500	30.66	15.24	74.08	21.80
600	29.92	18.27	79.60	29.49
700	29.35	21.23	84.17	37.69
800	28.97	24.14	88.06	46.30
900	28.79	27.03	91.46	55.28
1000	28.80	29.91	94.49	64.58
1100	29.01	32.80	97.24	74.17

Рекомендуемые в монографии [5] давления насыщенного пара натрия приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Давление насыщенного пара натрия [5]

$T, K$	$P, \text{МПа}$	$T, K$	$P, \text{МПа}$
298.15	$3.283 \cdot 10^{-15}$	900	$5.135 \cdot 10^{-3}$
300	$4.289 \cdot 10^{-15}$	1000	$1.977 \cdot 10^{-2}$
$T_{\text{пл}}$	$1.544 \cdot 10^{-11}$	1100	$5.939 \cdot 10^{-2}$
400	$1.795 \cdot 10^{-10}$	1200	$1.482 \cdot 10^{-1}$
500	$9.236 \cdot 10^{-8}$	1300	$3.210 \cdot 10^{-1}$
600	$5.720 \cdot 10^{-6}$	1400	$6.217 \cdot 10^{-1}$
700	$1.068 \cdot 10^{-4}$	1500	1.101
800	$9.472 \cdot 10^{-4}$	1600	1.814

Согласно данным, приводимым в монографии Боргштедта [13], зависимость давления насыщенного пара натрия от температуры (300–2500 К) может быть представлена уравнением ( $P$ , кПа):

$$\lg P = 10.182516 - 5693.8776T^{-1} - 1.0948 \lg T + 8.5874946 \cdot 10^{-5}T.$$

Натрий в парах частично димеризован. При 400 К в парах содержится лишь 0.1 %  $\text{Na}_2$ , но уже при 1000 К степень димеризации достигает 20 % [14].

Плотность натрия в твёрдом и жидком состояниях измерялась многократно различными методами. По данным обзора [15] плотность натрия изучалась различными методами в период с 1880 по 1981 гг. свыше 30 раз. Для натрия в твёрдом состоянии величины плотности таковы:

$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
273	0.9725	313	0.9642	353	0.9555
283	0.9705	323	0.9621	363	0.9532
293	0.9864	333	0.9599	$T_{\text{пл}}$	0.9514
303	0.9663	343	0.9577		

Плотность жидкого натрия по данным монографии [5] приводится в табл. 1.11.

Таблица 1.11

Плотность жидкого натрия [5]

$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
$T_{\text{пл}}$	0.9252	800	0.8251	1300	0.7068
400	0.9198	900	0.8012	1400	0.6819
500	0.8982	1000	0.7778	1500	0.6561
600	0.8742	1100	0.7545	1600	0.6293
700	0.8495	1200	0.7309		

Погрешность в рекомендуемых значениях плотности до 1300 К оценивается в 0.50 %, в интервале 1300-1600 К – 1 %. Близкие значения плотности жидкого натрия приводятся в монографии [13]:

$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T, \text{K}$	$d, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
293.15	0.9680	700	0.8499	1100	0.7535
400	0.9209	800	0.8260	1200	0.7292
500	0.8974	900	0.8019		
600	0.8738	1000	0.7777		

Величины поверхностного натяжения жидкого натрия по данным монографии [5] приводятся в табл. 1.12.

Таблица 1.12

**Поверхностное натяжение жидкого натрия**

$T, K$	$\sigma, мН \cdot м^{-1}$	$T, K$	$\sigma, мН \cdot м^{-1}$	$T, K$	$\sigma, мН \cdot м^{-1}$
$T_{пл}$	200.3	800	156.9	1300	110.6
400	197.1	900	147.6	1400	100.8
500	186.4	1000	138.4	1500	90.7
600	176.1	1100	129.2	1600	80.1
700	166.3	1200	120.0		

Более подробные сведения о термодинамических свойствах натрия приводятся в монографиях [5, 16]. Сведения о физико-химических свойствах натрия содержатся в работе [16].

**1.4. Термодинамические свойства калия**

Таблица 1.13

**Термодинамические характеристики калия**

$T, K$	$C_p^\circ$	$S_T^\circ$	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>			
298.15	29.50	64.67	0.00	64.67
300	29.57	64.85	0.18	64.67
336.4	34.57	68.37	3.49	64.88
336.4	32.14	75.31	10.43	64.88
400	31.50	80.82	13.83	66.99
500	30.70	87.76	17.28	70.48
600	30.14	93.31	19.47	73.84
700	29.82	97.92	20.97	76.95
800	29.76	101.90	22.07	79.83
900	29.94	105.41	22.93	82.48
1000	30.36	108.59	23.65	84.94
1039.5	30.60	109.77	23.91	85.86

$T, K$	$C_p^\circ$	$S_T^\circ$	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>			
1039.5	20.79	186.30	100.44	85.86
1100	20.79	187.48	96.07	91.41
1200	20.79	189.28	89.78	99.50
1300	20.79	190.95	84.48	106.47
1400	20.79	192.49	79.93	112.56
1500	20.80	193.92	75.99	117.93
1600	20.81	195.27	72.54	122.73
1700	20.84	196.53	69.50	127.03
1800	20.87	197.72	66.80	130.92

Для сравнения и большей полноты описания термодинамических свойств калия в конденсированном состоянии в табл. 1.14 приведены термодинамические характеристики калия по данным монографии [5]. Мы ограничились температурой ниже точки кипения металла.

Таблица 1.14

**Термодинамические характеристики калия [5]**

$T, K$	$C_p^\circ$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$H_T^\circ - H_0^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$S_T^\circ$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$-G_T^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
298.15	29.60	7.088	64.68	12.20
300	29.67	7.143	64.86	12.32
336.76	32.13	8.276	68.42	14.77
336.76	32.13	10.60	75.31	14.77
400	31.55	12.61	80.78	19.71
500	30.74	12.72	87.73	28.15
600	30.16	18.76	93.28	37.21
700	29.85	21.76	97.90	46.77
800	29.84	24.74	101.9	56.77
900	30.13	27.74	105.4	67.13
1000	30.73	30.78	108.6	77.84

Рекомендуемые в монографии [5] величины давления насыщенного пара калия приведены в табл. 1.15.

Таблица 1.15

**Давление насыщенного пара калия [5]**

$T, K$	$P, \text{МПа}$	$T, K$	$P, \text{МПа}$
298.15	$2.537 \cdot 10^{-12}$	1300	$7.270 \cdot 10^{-1}$
300	$3.166 \cdot 10^{-12}$	1400	1.240
$T_{\text{пл}}$	$1.518 \cdot 10^{-10}$	1500	1.965
400	$1.972 \cdot 10^{-8}$	1600	2.930
500	$3.349 \cdot 10^{-6}$	1700	4.155
600	$9.872 \cdot 10^{-5}$	1800	5.647
700	$1.080 \cdot 10^{-3}$	1900	7.405
800	$6.407 \cdot 10^{-3}$	2000	9.418
900	$2.536 \cdot 10^{-2}$	2100	11.68
1000	$7.583 \cdot 10^{-2}$	2200	14.19
1100	$1.852 \cdot 10^{-1}$	$T_{\text{кр}}$	16.40
1200	$3.899 \cdot 10^{-1}$		

По данным монографии [13] давление насыщенного пара калия таково:

$T, K$	$\lg P$	$P, \text{кПа}$	$T, K$	$\lg P$	$P, \text{кПа}$
500	-2.5270	$2.97 \cdot 10^{-3}$	900	1.4026	25.27
600	-1.0357	0.0921	1000	1.8813	76.09
700	0.0176	1.041	1100	2.2703	186.34
800	0.7997	6.305	1200	2.5928	391.56

Калий в паровой фазе частично образует димеры и в очень незначительной степени более сложные образования. Более подробные сведения о давлении пара и составе паровой фазы, а также о других физико-химических свойствах калия, его сплавов и соединений содержатся в монографии [18].



Плотность калия в твёрдом и жидком состояниях изучалась многократно с помощью различных методов. Регель и Глазов [19] для калия в твёрдом и жидком состояниях при температуре плавления приводят значения:  $0.855 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  и  $0.825 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Величина  $(d_{\text{ж}} - d_{\text{тв}})/d_{\text{тв}}$ , выраженная в процентах, равна  $-3.5 \%$ , при плавлении плотность калия уменьшается. В работе [20] указываются следующие значения плотности калия в твёрдом состоянии (в  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ):  $0.9018$  (50 K),  $0.8942$  (100 K),  $0.8858$  (150 K),  $0.8770$  (200 K),  $0.8676$  (250 K),  $0.8577$  (300 K).

К числу весьма подробных исследований плотности калия в жидком состоянии относится работа [21]. Плотность измерялась вдоль линии насыщения и на изобаре 100 атм. Приведём лишь некоторые значения (в  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ): при  $T_{\text{пл}}$   $0.8293$ ,  $0.8133$  (400 K),  $0.7670$  (600 K),  $0.7213$  (800 K),  $0.6741$  (1000 K).

В монографии [5] для жидкого калия указываются следующие величины плотности (в  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ): при  $T_{\text{пл}}$   $0.8293$ ,  $0.8143$  (400 K),  $0.7906$  (500 K),  $0.7673$  (600 K),  $0.7441$  (700 K),  $0.7209$  (800 K),  $0.6974$  (900 K),  $0.6736$  (1000 K).

Подробный анализ экспериментальных исследований поверхностного натяжения жидкого калия, опубликованных до 1972 г., содержится в справочнике [22]. Большинство работ выполнено методом максимального давления в газовом пузырьке. По данным монографии [13] зависимость поверхностного натяжения жидкого калия от температуры может быть представлена в следующем виде ( $\sigma$  в  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$ ):

$$\sigma = 107.1 \cdot 10^{-3} - 6.9 \cdot 10^{-3}(T - 336.35).$$

В монографии [5] приводятся такие значения поверхностного натяжения жидкого калия ( $\sigma$  в  $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ): при  $T_{\text{пл}}$   $111.8$ ,  $107.7$  (400 K),  $101.0$  (500 K),  $93.9$  (600 K),  $86.6$  (700 K),  $79.2$  (800 K),  $71.7$  (900 K),  $64.2$  (1000 K).

### 1.5. Термодинамические свойства рубидия

В табл. 1.16 приведены термодинамические характеристики рубидия по данным монографии [5].

Таблица 1.16

## Термодинамические характеристики рубидия [5]

$T, K$	$C_p^\circ, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$	$H_T^\circ - H_0^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S_T^\circ, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$	$-G_T^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
298.15	31.06	7.489	76.78	15.40
300	31.23	7.547	76.97	15.54
312.46	32.38	7.943	78.27	16.51
312.46	31.80	10.13	85.28	16.51
400	30.82	12.87	93.00	24.33
500	30.48	15.93	99.83	33.99
600	30.44	18.97	105.4	44.25
700	30.52	22.02	110.1	55.03
800	30.71	25.08	114.2	66.25
900	31.01	28.17	117.8	77.85
1000	31.48	31.19	121.1	89.80

Рекомендуемые в монографии [5] величины давления насыщенного пара рубидия приведены в табл. 1.17.

Таблица 1.17

## Давление насыщенного пара рубидия [5]

$T, K$	$P, \text{ МПа}$	$T, K$	$P, \text{ МПа}$
298.15	$5.023 \cdot 10^{-11}$	1100	$3.284 \cdot 10^{-1}$
300	$6.142 \cdot 10^{-11}$	1200	$6.435 \cdot 10^{-1}$
$T_{\text{пл}}$	$2.212 \cdot 10^{-10}$ (336.76 K)	1300	1.136
		1400	1.848
400	$1.614 \cdot 10^{-7}$	1500	2.814
500	$1.685 \cdot 10^{-5}$	1600	4.055
600	$3.597 \cdot 10^{-4}$	1700	5.580
700	$3.131 \cdot 10^{-3}$	1800	7.376
800	$1.566 \cdot 10^{-2}$	1900	9.413
900	$5.431 \cdot 10^{-2}$	2000	11.64
1000	$1.463 \cdot 10^{-1}$	$T_{\text{кр}}$	13.22 (2106 K)

В справочнике [6] приводятся следующие значения давления насыщенного пара рубидия:

$T, K$	400	600	800	1000	1300
$P, Pa$	$16.38 \cdot 10^{-2}$	$3.55 \cdot 10^2$	$15.3 \cdot 10^3$	$14.2 \cdot 10^4$	$11.5 \cdot 10^5$

По данным монографии [14] сведений о составе паровой фазы для рубидия практически нет. В табл. 1.18 приводятся значения плотности рубидия по данным справочника [6].

Таблица 1.18

**Плотность рубидия в конденсированном состоянии [6]**

$T, K$	$d, g \cdot cm^{-3}$	$T, K$	$d, g \cdot cm^{-3}$	$T, K$	$d, g \cdot cm^{-3}$
300	1.5137	400	1.4170	600	1.3397
312.46	1.5087 (тв)	450	1.4087	650	1.3167
312.46	1.4718 (ж)	500	1.3857	700	1.2937
350	1.4547	550	1.3627	750	1.2707

При плавлении плотность рубидия уменьшается на 2.5 %. В справочнике [6] приводятся сведения о поверхностном натяжении рубидия в жидком состоянии, которые существенно не отличаются от величин, указываемых в монографии [5].

Таблица 1.19

**Поверхностное натяжение жидкого рубидия [6]**

$T, K$	$\sigma, mN \cdot m^{-1}$	$T, K$	$\sigma, mN \cdot m^{-1}$	$T, K$	$\sigma, mN \cdot m^{-1}$
313	92.63	500	81.6	700	69.8
350	90.4	550	78.6	750	66.8
400	87.5	600	75.7	800	63.9
450	84.5	650	72.7	850	60.9

## 1.6. Термодинамические свойства цезия

В табл. 1.20 приведены термодинамические характеристики цезия по данным монографии [5].

Таблица 1.20

## Термодинамические характеристики цезия [5]

$T, K$	$C_p^\circ,$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$H_T^\circ - H_0^\circ,$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$S_T^\circ,$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	$-G_T^\circ,$ кДж · моль <sup>-1</sup>
298.15	32.21	7.71	85.23	17.70
300	32.38	7.77	85.43	17.86
301.63	32.52	7.82	85.59	17.99
301.63	32.63	9.92	92.55	17.99
400	32.02	13.11	101.7	21.57
500	30.95	16.26	108.7	38.11
600	30.00	19.30	114.3	49.27
700	29.36	22.27	118.9	60.94
800	29.11	25.19	122.8	73.03
900	29.30	28.11	127.2	85.48
1000	29.95	31.06	129.3	98.26

Рекомендуемые в монографии [5] величины давления насыщенного пара цезия приведены в табл. 1.21.

Таблица 1.21

## Давление насыщенного пара цезия [5]

$T, K$	$P, \text{МПа}$	$T, K$	$P, \text{МПа}$
298.15	$2.080 \cdot 10^{-10}$	1100	$3.649 \cdot 10^{-1}$
300	$2.516 \cdot 10^{-10}$	1200	$6.895 \cdot 10^{-1}$
$T_{пл}$	$2.937 \cdot 10^{-10}$	1300	1.179
	(301.63 K)	1400	1.863
400	$4.147 \cdot 10^{-7}$	1500	2.760
500	$3.312 \cdot 10^{-5}$	1600	3.876
600	$5.906 \cdot 10^{-4}$	1700	5.213
700	$4.524 \cdot 10^{-3}$	1800	6.773
800	$2.059 \cdot 10^{-2}$	1900	8.572
900	$6.656 \cdot 10^{-2}$	2000	10.66
1000	$1.698 \cdot 10^{-1}$	$T_{кр}$	11.75
			(2043 K)

В справочнике [6] приводятся следующие величины давления насыщенного пара цезия:

$T, K$	400	600	800	1000	1200
$P, Pa$	$36.98 \cdot 10^{-2}$	$5.46 \cdot 10^2$	$1.99 \cdot 10^4$	$16.38 \cdot 10^4$	$67.3 \cdot 10^4$

Экспериментальные исследования, в которых определялось давление насыщенного пара цезия анализируется в монографии [14]. Имеются указания на образование в паровой фазе димеров и тетрамеров. В табл. 1.22 приводятся сведения о плотности цезия в конденсированном состоянии.

Таблица 1.22

**Плотность цезия в конденсированном состоянии [6]**

$T, K$	$d, g \cdot cm^{-3}$	$T, K$	$d, g \cdot cm^{-3}$	$T, K$	$d, g \cdot cm^{-3}$
298.15	1.904	400	1.780	650	1.637
300	1.888	450	1.752	700	1.609
301.63	1.887	500	1.723	750	1.580
301.63	1.836	550	1.694	800	1.552
350	1.809	600	1.666	850	1.523

При плавлении плотность цезия снижается на 2.6 %. В табл. 1.23 указаны величины поверхностного натяжения жидкого цезия по данным справочника [6].

Таблица 1.23

**Поверхностное натяжение жидкого цезия [6]**

$T, K$	$\sigma, mN \cdot m^{-1}$	$T, K$	$\sigma, mN \cdot m^{-1}$	$T, K$	$\sigma, mN \cdot m^{-1}$
350	69.2	550	59.5	750	49.9
400	66.7	600	57.1	800	47.5
450	64.3	650	54.7	850	45.1
500	61.9	700	52.3	900	42.7

## Список литературы к главе 1

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. Т. 1. / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 608 с.
2. Robie A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological survey bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчёты в металлургии. Справ. 2-изд. перераб. и доп. М.: Металлургия, 1993. 304 с.
4. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций. СПб.: Изд-во «Лань», 2015. 112 с.
5. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидко-металлические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 264 с.
6. Свойства элементов: Справ. изд. в 2-х кн. Кн.1 / Под. ред. М.Е.Дрица. 2-ое изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
7. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) / Под ред. А.А.Поповича. СПб.: Изд-во Политехи, ун-та, 2016. 151 с.
8. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
9. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н. и др. Литий. М.: ИздАТ, 1999. 263с.
10. Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И. Е. и др. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
11. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002. 266 с.
12. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: МИСИС, 2006. 240с.
13. Borgstedt H.U., Mathews C.K. Applied Chemistry of the Alkali Metals. N.Y., London: Plenum Press, 1987. 282 p.
14. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы веществ. М.: Наука, 1983. 280 с.
15. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.Л., Сковородько С.Н. и др. // Обзоры по теплофиз. свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1983. № 6 (44) С. 3-94.
16. Морачевский А.Г., Шестеркин И.А., Буссе-Мачукас В.Б. и др. / Под ред. А.Г. Морачевского. Натрий. Свойства, производство, применение. СПб.: Химия, 1992. 312 с.

17. *Ситтиг М.* Натрий, его производство, свойства и применение / Пер. с англ. М.: Госатомиздат, 1961. 440 с.

18. *Морачевский А.Г., Белоглазов И.Н., Касымбеков Б.А.* Калий. Свойства, производство, применение. М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2000. 192 с.

19. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 286 с.

20. *Мельникова Т.Н., Мозговой А.Г.* // Теплофиз. выс. температур. 1989. Т. 27, № 3. С. 490-498.

21. *Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мозговой А.Г.* // Теплофиз. выс. температур. 1976. Т. 14, № 3. С. 511-521.

22. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.

## ГЛАВА 2.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУРЬМЫ

Сурьма находится в пятой группе периодической системы Д.И. Менделеева (в пятнадцатой группе длиннопериодного варианта этой системы), имеет порядковый номер 51, атомная масса 121.75, внешняя электронная оболочка  $5s^25p^3$ .

Соединения сурьмы, прежде всего, её чёрный сульфид, известны с глубокой древности. Римский учёный Плиний старший (~50 г. нашей эры) дал этому элементу название *stibium*, позднее появилось название *antimonium* (около 800 г. нашей эры), которое использовалось как для простого вещества, так и для его сульфида. В 1879 г. французский химик А. Лавуазье (1743-1794) включил сурьму в число простых веществ и закрепил за ней название *antimonium*.

Сурьма, наравне с мышьяком, относится к числу металлоидов или полуметаллов, в отличие от висмута, который относится к металлам [1]. Содержание сурьмы в земной коре по данным различных источников существенно различается. В учебнике [1] указывается величина  $0.2 \cdot 10^{-4} \%$  (т.е. 0.2 г на 1 т), а в справочном руководстве [2]: от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-5} \%$  (по массе). Известно более 120 минералов, содержащих сурьму. Из них наиболее распространённым является антимонит (сурьмяный блеск, стибнит). Он имеет наибольшее промышленное значение. Химический состав: 71.7 % Sb, 28.3 % S. В России свыше 85 % сурьмы добывается из антимонитовых руд. Сведения о других минералах приводятся в справочнике [2].

Сурьма представлена двумя стабильными изотопами, которые находятся в сопоставимых количествах:  $^{121}\text{Sb}$  57.21 % и  $^{123}\text{Sb}$  42.79 %. Имеется большое число радиоактивных изотопов, из которых наиболее важны  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Sb}$  с периодами полураспада 2.8 дня, 60.9 дней и 2.71 года [2].

Сурьма имеет ряд аллотропных форм, из которых при комнатной температуре устойчива только одна  $\alpha$ -форма, имеющая ромбическую структуру. Электроотрицательность сурьмы (по Полингу) равна 1.9.

Термодинамические характеристики сурьмы в широком интервале температур приведены в табл. 2.1 по данным справочника [3].



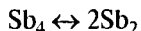
Таблица 2.1

**Термодинамические характеристики сурьмы**  
Ромбоэдрические кристаллы. Температура плавления 904 К

T, К	$C_p^\circ$	$S_T^\circ$	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>			
298.15	25.25	45.52	0.00	45.52
300	25.27	45.69	0.16	45.52
400	25.91	53.04	6.52	46.52
500	26.48	58.88	10.45	48.43
600	27.17	63.77	13.18	50.59
700	28.09	68.02	15.24	52.78
800	29.32	71.85	16.92	54.93
900	30.92	75.39	18.38	57.01
904	30.99	75.54	18.41	57.11
904	31.38	97.53	40.42	57.11
1000	31.38	100.68	39.55	61.12
1100	31.38	103.67	38.81	64.86
1200	31.38	106.40	38.19	68.21
1300	31.38	108.91	37.66	71.24
1400	31.38	111.24	37.22	74.02
1500	31.38	113.40	36.83	76.57
1600	31.38	115.41	36.49	78.94
1700	31.38	117.33	36.18	81.14
1800	31.38	119.12	35.92	83.20

В монографии [4] на основании анализа большого экспериментального материала температура плавления сурьмы указывается равной  $904 \pm 1$  К. Энтальпия плавления лежит в пределах от 19.62 до 19.96 кДж · моль<sup>-1</sup>. Для паровой фазы наиболее характерны соединения Sb<sub>2</sub> и Sb<sub>4</sub>. Температура кипения преимущественно указывается равной 1907 К. При этом состав паровой фазы (в мол. %): 49.4 % Sb<sub>4</sub>, 48.7 Sb<sub>2</sub>, 1.9 Sb. Однако в справочнике [2]  $T_{\text{кип}}$

приводится равной 1753 °С (2026 К) без указания состава паровой фазы. В других справочных изданиях единообразия в оценке температуры кипения сурьмы нет. Сведения о термодинамических свойствах компонентов паровой фазы –  $\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}_4$  приводятся в обзоре [5]. Там же для равновесия



указывается величина стандартной энергии Гиббса в зависимости от температуры.

Значительное число исследований посвящено структуре жидкой сурьмы, они суммированы в монографии [6]. При плавлении сурьмы происходит существенное изменение ближнего порядка в расположении атомов, что сопровождается разрушением ковалентных связей кристаллической решётки. При плавлении электросопротивление сурьмы уменьшается скачком в 1.5–1.8 раз, разрушение ковалентных связей сопровождается освобождением значительного числа свободных электронов. С ростом температуры сопротивление расплава растёт.

Плотность сурьмы в твёрдом состоянии ( $d_{\text{ТВ}}$ ) при 25 °С равна  $6.684 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , при  $T_{\text{пл}}$  она составляет  $6.420 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , плотность жидкой сурьмы ( $d_{\text{ж}}$ ) при  $T_{\text{пл}}$  равна  $6.493 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Отсюда получаем (в %):

$$\frac{d_{\text{ж}} - d_{\text{ТВ}}}{d_{\text{ТВ}}} = 1.1.$$

В соответствии с ГОСТом 1089-73 промышленностью выпускается сурьма семи сортов:

Марка	Sb, не менее	Сумма нормируемых примесей
Cy00000	99.9999	$9.3 \cdot 10^{-5}$
Cy0000	99.999	$8.5 \cdot 10^{-4}$
Cy000	99.99	$4.2 \cdot 10^{-3}$
Cy00	99.9	0.098
Cy0	99.6	0.38
Cy1Э	99.4	0.6
Cy2	98.8	1.2

Для трёх сортов наивысшей чистоты нормируются 14 примесей. К числу наиболее характерных относятся свинец, висмут, серебро, мышьяк. Особо чистые сорта сурьмы используются в электронной и полупроводниковой промышленности. К числу наиболее крупных потребителей сурьмы относится производство свинцовых аккумуляторов. Подробные сведения о физико-химических свойствах, характеристики и форма выпуска различных сортов сурьмы содержатся в справочнике [2].

Электрохимический эквивалент сурьмы(III)  $0.42062 \text{ мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$ , сурьмы(V)  $0.25237 \text{ мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$ .

### Список литературы к главе 2

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. Т. 1. / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 608 с.
2. Свойства элементов: Справ. изд. в 2-х кн. Кн.1 / Под. ред. М.Е.Дрица. 2-ое изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
3. Robie A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  paskals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological survey bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.
4. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 270 с.
5. Schlesinger M.E. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 3066-3092.
6. Рогель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.

## ГЛАВА 3 СИСТЕМА ЛИТИЙ – СУРЬМА

### 3.1. Фазовая диаграмма

В справочных руководствах [1, 2] указывается, что диаграмма состояния системы литий-сурьма не установлена. Имеются только сведения о параметрах кристаллической структуры соединений  $\text{Li}_3\text{Sb}$  и  $\text{Li}_2\text{Sb}$ . Отмечается также, что температура плавления  $\text{Li}_3\text{Sb}$  находится по одним данным между 1150 и 1300 °С, по другим – выше 950 °С.

В обзоре [3] приводится фазовая диаграмма системы  $\text{Li-Sb}$ , построенная в значительной мере на основании аналогий между системой  $\text{Li-Sb}$  и системами  $\text{Na-Sb}$ ,  $\text{K-Sb}$  и  $\text{Li-Bi}$ . Принимались во внимание результаты препаративных исследований, выполненных в начале XX века. Состав принятых соединений – плавящегося конгруэнтно  $\text{Li}_3\text{Sb}$  и плавящегося с разложением  $\text{Li}_2\text{Sb}$  – сомнений не вызывает, но температуры линии ликвидуса и фазовых превращений указаны лишь приблизительно (рис. 3.1).

Существенно отличается диаграмма состояния системы  $\text{Li-Sb}$ , полученная в работе Федорова [4]. Как отмечает сам автор, предварительный отжиг сплавов не проводился и диаграмму нельзя считать в полной мере равновесной. Сплавы готовили путём электролиза расплавленной эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl}$  с жидким сурьмяным катодом. Относительно возможности попадания в сплав калия в работе [4] не говорится. По данным [4] в системе образуются два плавящихся конгруэнтно соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}_2$  и  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Температура плавления указывается равной 700 °С для  $\text{Li}_3\text{Sb}_2$ , для  $\text{Li}_3\text{Sb}$  она превышает 1000 °С. Антимониду лития  $\text{Li}_3\text{Sb}$  отвечает очень узкий и высокий пик, подобный интерметаллиду  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ . Согласно данным работы [4] соединение  $\text{Li}_2\text{Sb}$  плавится incongruently, а также образуется ещё одно соединение, плавящееся с разложением, –  $\text{LiSb}_2$ . Автором [4] не принимаются во внимание электрохимические исследования [5-8], которые однозначно свидетельствуют о том, что в системе  $\text{Li-Sb}$  образуется только два со-

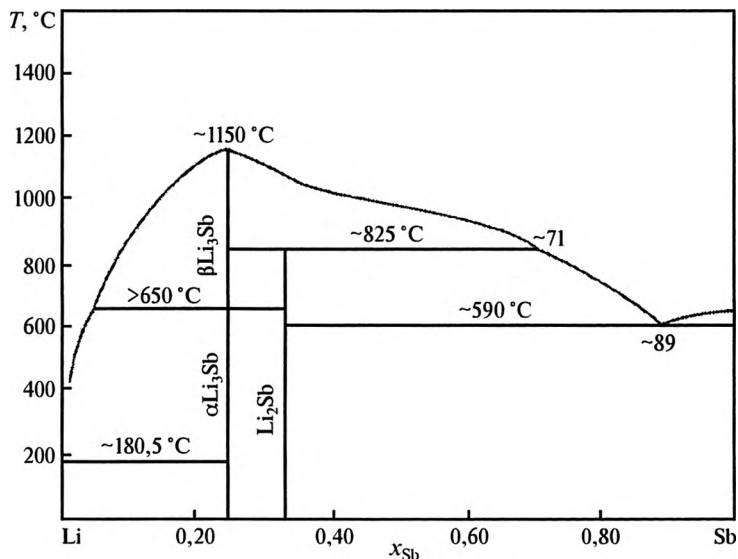


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма системы литий-сурьма

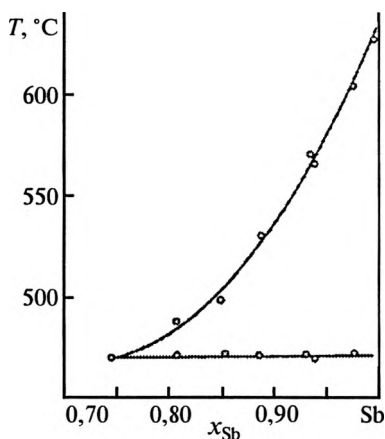


Рис. 3.2. Кривая первичной кристаллизации сурьмы в системе литий-сурьма по данным работы [6]

единения, причём в работе [5] приводятся и их составы:  $\text{Li}_3\text{Sb}$  и  $\text{Li}_2\text{Sb}$ .

В работе [6] методом термического анализа изучена прилегающая к сурьме часть фазовой диаграммы (рис. 3.2). В кратком сообщении Окамото [9] воспроизводится фазовая диаграмма из работы [4] и отмечается, что она не соответствует критериям, свойственным равновесным фазовым диаграммам и сформулированным в работе [10].

В работе [11] фазовая диаграмма системы Li-Sb по-

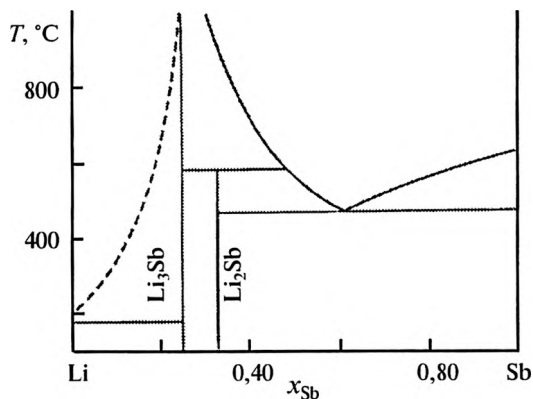


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма системы литий-сурьма по данным работы [11]

строена на основании результатов измерения ЭДС цепей с жидкими и двухфазными сплавами в широком интервале составов ( $0,01 \leq x_{\text{Li}} \leq 0,75$ ) и температур (423–775  $^{\circ}\text{C}$ ). Как и следовало ожидать, отмечается существование двух соединений –  $\text{Li}_3\text{Sb}$  и  $\text{Li}_2\text{Sb}$ , из которых только первое плавится конгруэнтно (рис. 3.3). Температура плавления соединения не оценивается. Указываемая в работе [11] температура эвтектики (460  $^{\circ}\text{C}$ ) близка к приводимой на рис. 3.2.

Гуминский и Боргштедт [12] составили фазовые диаграммы лития с большим числом элементов, исходя из их положения в периодической системе. Авторы приводят фазовую диаграмму системы Li-Sb по данным работ [4, 10], отмечая при этом, что диаграмма выглядит очень неправдоподобно, если сравнивать с фазовыми диаграммами лития с другими элементами пятой группы.

### 3.2. Термодинамические свойства жидких сплавов лития с сурьмой

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Li-Sb, как уже упоминалось, изучены методом ЭДС с расплавленными электролитами LiCl-KCl или LiCl-LiF. В качестве электрода срав-

нения служил двухфазный сплав Li-Bi ( $x_{\text{Bi}} > 0.35$ ). Цепь можно записать следующим образом:



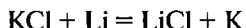
В табл. 3.1. приведены значения ЭДС и  $\ln a_{\text{Li}}$  при трёх температурах по данным работы [11] (таблица приводится в сокращённом виде).

Таблица 3.1

**Значения потенциала сплава  $E$  (В) (относительно литиевого электрода сравнения) и  $\ln a_{\text{Li}}$  в сплаве при температурах 550, 600 и 650 °С по данным работы [11]**

$x_{\text{Li}}$	550 °С (823 K)		600 °С (873 K)		650 °С (923 K)	
	$E$	$\ln a_{\text{Li}}$	$E$	$\ln a_{\text{Li}}$	$E$	$\ln a_{\text{Li}}$
0.05	0.954	−13.45	1.04	−13.82	1.10	−13.83
0.10	0.954	−13.45	1.04	−13.82	1.03	−13.34
0.15	0.954	−13.45	0.971	−12.91	0.980	−12.32
0.20	0.965	−13.61	0.954	−12.68	0.957	−12.03
0.25	0.952	−13.42	0.942	−12.52	0.943	−11.86
0.40	0.899	−12.68	0.890	−11.83	0.885	−11.13
0.45	0.890	−12.55	0.877	−11.66	0.871	−10.95
0.50	0.861	−12.14	0.857	−11.39	0.849	−10.68
0.55	0.861	−12.14	0.840	−11.17	0.818	−10.29
0.70	0.851	−12.00	0.840	−11.17	0.818	−10.29
0.75	0.845	−11.92	0.807	−10.73	0.788	−9.91

Взаимодействие лития и его сплавов с расплавленным электролитом LiCl-KCl изучено в работах [13, 14]. Для реакции:



Величина стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в интервале температур 627-823 K (354-550 °С) изменяется в пределах от 18.8 до 16.10 кДж. Соответственно константа равновесия реакции изменяется от 0.02728 (627 K) до 0.09468 (823 K). Взаимодействие сплавов систем Li-Bi и Li-Sb с расплавленным электролитом LiCl-KCl в рассматриваемых интервалах температур незначительно.

В работе [15] исследовано выделение лития из расплавленного хлорида лития на жидком сурьмяном катоде при 650 °С. На поляризационной кривой, снятой импульсным гальваностатическим методом при образовании жидких сплавов (до начала двухфазной области) отмечается зависимость между потенциалом электрода (относительно жидкого лития) и плотностью поляризующего тока:

$$E = a \lg i + b,$$

где  $a$  и  $b$  — экспериментально определяемые коэффициенты,  $i$  — плотность тока ( $A \cdot m^{-2}$ ).

Математическая обработка 96 опытных точек дала следующие значения коэффициентов:  $a = -0.229 \pm 0.004$ ,  $b = 1.916 \pm 0.017$ , коэффициент корреляции 0.988. При плотности тока  $1000 A \cdot m^{-2}$  потенциал выделения лития на жидком сурьмяном катоде составляет 1.23 В относительно литиевого электрода сравнения. В той же работе изучены процессы сплавообразования при выделении лития из расплавленного LiCl на катодах-сплавах Bi-Sb и Sb-Te.

### 3.3. Электрохимическое исследование твёрдых фаз в системе литий-сурьма

Основной вклад в уточнение фазовой диаграммы системы литий-сурьма, определение состава и термодинамических характеристик образующихся соединений внесли разнообразные электрохимические исследования, преимущественно с применением расплавленных электролитов. Первое исследование в этой области выполнено Веппнером и Хаггинсом [5]. Авторы измеряли в равновесных условиях потенциалы твёрдых сплавов системы Li-Sb в расплавленной эвтектической смеси LiCl-KCl, используя метод кулонометрического изменения состава сплава. Исследование выполнено в достаточно широком интервале температур (352-600 °С) и составов ( $Li_3Sb$ ,  $0 \leq y \leq 3.2$ ). Электродом сравнения и источником лития служил сплав системы Li-Al в двухфазной области. В работе [5] чётко зафиксировано на кривых потенциал-состав (рис. 3.4) наличие двух соединений —  $Li_2Sb$  и  $Li_3Sb$ . Первый



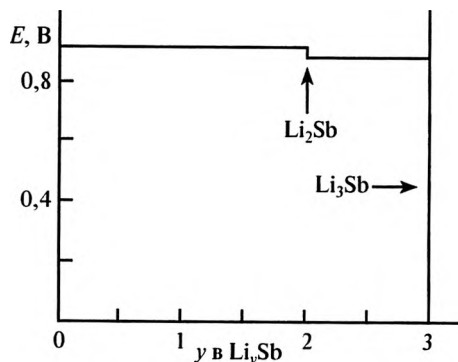


Рис. 3.4. Зависимость потенциала сплава (E, В) лития с сурьмой от его состава (относительно литиевого электрода) расплаве LiCl-KCl при 360 °С по данным работы [5]

горизонтальный участок на этом рисунке соответствует двухфазной области  $\text{Sb} + \text{Li}_2\text{Sb}$ , второй участок – смеси  $\text{Li}_2\text{Sb} + \text{Li}_3\text{Sb}$ . Растворимость лития в твёрдой сурьме пренебрежимо мала, область первичного твёрдого раствора во внимание не принималась. Область гомогенности  $\text{Li}_3\text{Sb}$  очень мала, на фазовой диаграмме (рис. 3.1) она не фиксируется. Тем не менее в работе [5] удалось установить, что при переходе от  $x_{\text{Li}} = 0.74990$  к  $x_{\text{Li}} = 0.75030$  при 360 °С активность лития изменяется от  $1.04 \cdot 10^{-7}$  до 0.438, сурьмы – от 0.297 до  $2.78 \cdot 10^{-22}$ .

В уже упоминавшейся работе [6] в импульсном гальваностатическом режиме снимались также поляризационные кривые на твёрдом сурьмяном катоде в электролитах LiF-LiCl (527 °С), LiCl-KCl (450 °С). Для оценки термодинамических свойств соединений лития с сурьмой в твёрдом состоянии наиболее пригодны измерения при 450 °С. При этой температуре в исследуемых фазовых областях все сплавы находятся в твёрдом состоянии. Участок поляризационной кривой, снятой на твёрдом сурьмяном катоде в расплавленной эвтектической смеси LiCl-KCl при 450 °С, приведён на рис. 3.5. Электродом сравнения служил жидкий литий. В интервале плотностей поляризующего тока  $70\text{--}700 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  потенциал катода постоянен и равен  $0.904 \pm 0.001 \text{ В}$ . На этом участ-

ке поверхность электрода состоит из сурьмы и интерметаллического соединения  $\text{Li}_2\text{Sb}$ . При увеличении плотности тока вся поверхность электрода покрывается соединением  $\text{Li}_2\text{Sb}$  и начинается образование новой фазы - соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Потенциал катода при этом сдвигается до величины  $0.858 \pm 0.002$  В и сохраняет постоянное значение до плотности тока  $4 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ . Далее на поверхности электрода образуется жидкий сплав, участка с постоянным значением потенциала более не наблюдается. На кривых выключения имеются две задержки спада потенциала, очень близкие по своим значениям потенциала к вертикальным участкам на поляризационной кривой (рис. 3.6). Первая задержка наблюдается при  $E = 0.857 \pm 0.002$  В, а вторая – при  $E = 0.895 \pm 0.002$  В. Ещё раз отметим, что достаточно чёткая фиксация «площадок» на кривой выключения

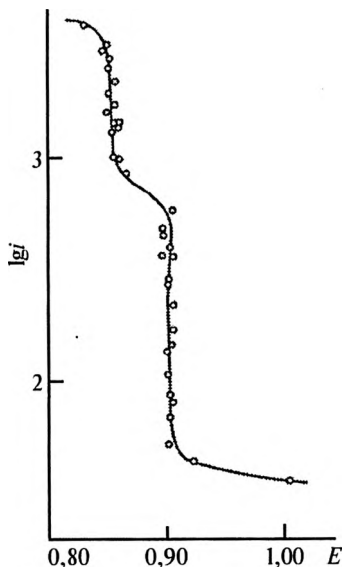


Рис. 3.5. Участок поляризационной кривой на твёрдом сурьмяном катоде в расплаве  $\text{LiCl-KCl}$  при  $450^\circ\text{C}$  по данным работы [6]:

$E$  – потенциал (В, относительно литиевого электрода сравнения),  $i$  – плотность тока, ( $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ )

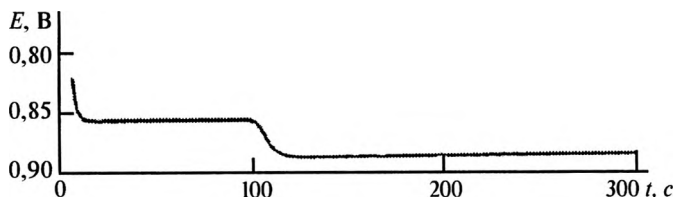


Рис. 3.6. Кривая выключения для сплава системы  $\text{Li-Sb}$  при  $450^\circ\text{C}$  после катодной поляризации в расплаве  $\text{LiCl-KCl}$  по данным работы [6] (потенциал  $E$ , относительно лития)

достигается благодаря наличию самых минимальных областей гомогенности у интерметаллических соединений лития с сурьмой. Все детали снятия поляризационных кривых и кривых выключения, последующие расчёты рассмотрены в монографии [16].

В работе [7] поляризационные кривые при выделении лития на твёрдом сурьмяном катоде из расплавленных электролитов LiCl-KCl и LiF-LiCl-LiI также снимались в импульсном гальваностатическом режиме при температуре 650 К (377 °C). Первый вертикальный участок поляризационной кривой ( $\text{Sb} + \text{Li}_2\text{Sb}$  в электролите LiCl-KCl) наблюдался при потенциале  $0.915 \pm 0.002$  В относительно литиевого электрода сравнения. Эта же величина была и в однокатионном электролите. Второй вертикальный участок поляризационной кривой имел потенциал  $0.879 \pm 0.003$  В в электролите LiCl-KCl и  $0.882 \pm 0.001$  В в электролите LiF-LiCl-LiI.

Совпадение значений потенциалов на участках поляризационных кривых, отвечающих образованию твёрдых фаз в системе Li-Sb, свидетельствует о том, что ионы калия, присутствующие в электролите LiCl-KCl, не принимают участие в электродных процессах.

В работе [8] катодная поляризация сурьмы изучалась в нитратном ( $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ ) и однокатионном нитратно-нитритно-гидроксидном ( $\text{LiNO}_3\text{-LiNO}_2\text{-LiOH}$ ) расплавах, что позволяло снизить температуру эксперимента до 130–170 °C. Электродом сравнения служил литий в твёрдом состоянии. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом и импульсном гальваностатическом режимах. Как и в случае хлоридных расплавов, в работе [8] не установлено влияние ионов калия на величину потенциала разряда ионов лития. При 150 °C для первой фазовой области ( $\text{Sb} + \text{Li}_2\text{Sb}$ ) потенциал разряда равен  $0.961 \pm 0.003$  В, для второй ( $\text{Li}_2\text{Sb} + \text{Li}_3\text{Sb}$ )  $0.901 \pm 0.002$  В.

### **3.4. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе литий-сурьма**

В работе [17] определена энтальпия образования соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$  методом калориметрии растворения. Величина  $\Delta H_{298}^\circ$  при

образовании соединения из компонентов в твёрдом состоянии получена равной  $-325.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , из жидкого лития и твёрдой сурьмы она равна  $-335.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Более поздних калориметрических измерений для этой системы нам не известно. Более ранние данные, как это отмечается в работе [3], противоречивы. В обобщающей сводке [3] приводятся такие величины:

Таблица 3.2

Энтальпия и энтропия образования

Реакция	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	Темпе- ратура, °С	Ссы- лка
$2\text{Li(ж)} + \text{Sb(тв)} = \text{Li}_2\text{Sb(тв)}$	-197.3	-31.9	355–700	[5]
	-195	-29	377–450	[7]
$3\text{Li(ж)} + \text{Sb(тв)} = \text{Li}_3\text{Sb(тв)}$	-293.3	-49.2	355–600	[5]
	-301	-60	377–450	[7]

Результаты электрохимических исследований, выполненных до 2000 г., подробно анализируются в работе [18].

В соответствии с табл. 3.2, результаты работы [5] для процесса образования твёрдых соединений из чистых компонентов (литий жидкий, сурьма твёрдая) можно записать следующие выражения:

$$\text{для } \text{Li}_2\text{Sb(тв)} \quad \Delta G_T^{\circ} = -197.3 + 0.0319T \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, 628\text{--}773 \text{ К)}$$

$$\text{для } \text{Li}_3\text{Sb(тв)} \quad \Delta G_T^{\circ} = -293.3 + 0.0492T \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, 628\text{--}873 \text{ К}).$$

Для температуры 450 °С (723 К) из этих зависимостей получаем следующие значения  $\Delta G_{723}^{\circ}$ : для  $\text{Li}_2\text{Sb}$   $-174.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , для  $\text{Li}_3\text{Sb(тв)}$   $-257.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Из поляризационной кривой при этой температуре по данным работы [6] получаем: для  $\text{Li}_2\text{Sb}$   $\Delta G_{723}^{\circ} = -174.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , для  $\text{Li}_3\text{Sb}$   $\Delta G_{723}^{\circ} = -257.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В работе [5] применялся классический вариант метода ЭДС, а в работе [6] использовали метод, разработанный на кафедре физической химии Ленинградского политехнического института (ныне Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого) в 1980 г.

В 2013 г. в журнале Chemical Reviews была опубликована статья «Термодинамические свойства твёрдых бинарных антимонидов» [19], в которой автор, в частности, ссылается на 10 наших работ, выполненных указанным выше методом, называя его «полярография». Автор обзора, вероятно, совсем не знаком с электрохимическими методами исследования. Термин «полярография» был предложен в 1922 г. чешским учёным Я. Гейровским (1890–1967) в качестве названия аналитического метода с применением ртутного капельного электрода. В 1959 г. за открытие и развитие полярографического метода анализа учёному была присуждена Нобелевская премия. Метод относится к аналитической химии и не даёт никакой термодинамической информации. В 1950–1960 гг. украинские учёные (Ю.К. Делимарский и др.) ввели понятие о полярографии с твёрдым электродом для изучения поведения отдельных ионов в фоновых расплавленных электролитах. Результаты исследований и в этом случае не несут какой-либо термодинамической информации. Они позволяют только составить ряды потенциалов разряда различных ионов в том или ином фоновом электролите. Называть электрохимические исследования, направленные на изучение термодинамики процессов сплавообразования «полярографией», ошибочно.

Получение поляризационных кривых импульсным гальваностатическим методом с последующей записью кривых выключения подробно описано в работе [20] и монографии [16]. Специально сконструированная автоматизированная установка обеспечивала включение поляризующего тока на заданное время (от 1 до 32 с с погрешностью не более 1 %), включение лентопротяжного механизма регистрации за 1 с до разрыва цепи поляризующего тока, подачу импульса на цифровой вольтметр через 0.1 с после снятия поляризующего тока, переключение токозадающего сопротивления, и новое включение тока большей величины. Рабочий диапазон токов поляризации лежал в пределах от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 5 А. Кривые выключения записывались быстродействующим самопишущим миллиамперметром. Теоретические основы метода изложены в монографии [16].

Из приведённых выше зависимостей  $\Delta G_T^\circ = f(T)$  для более широкого интервала температур получаем следующие значения  $\Delta G_T^\circ$  (в кДж · моль<sup>-1</sup>):

T, K	650	700	750	800	850
Li <sub>2</sub> Sb	-176.6	-175.0	-173.4	-171.8	-170.2
Li <sub>3</sub> Sb	-261.3	-258.9	-256.4	-253.7	-251.5

Как уже выше отмечалось, в работе [7] измерения производились при 650 К (377 °С) в разнокатионном и однокатионном электролитах (LiCl-KCl и LiF-LiCl-LiI). Потенциал фазовой области Sb + Li<sub>2</sub>Sb для обоих электролитов был одинаков и соответствовал энергии Гиббса, равной -176.6 кДж · моль<sup>-1</sup>, что полностью согласуется с данными работы [5]. Как уже указывалось, для фазовой области Li<sub>2</sub>Sb + Li<sub>3</sub>Sb расхождения в величинах потенциалов были незначительными, фактически лежали в пределах погрешности измерений. Рассчитанные величины  $\Delta G_{650}^\circ$  были равны -261.4 кДж · моль<sup>-1</sup> для разнокатионного электролита и -261.7 кДж · моль<sup>-1</sup> для однокатионного электролита. Полученные значения полностью согласуются с данными работы [5].

На основании приведённых выше значений потенциалов фазовых областей при 423 К (150 °С) по данным работы [8] величины  $\Delta G_{423}^\circ$  равны: для Li<sub>2</sub>Sb -185.4 и для Li<sub>3</sub>Sb -272.3 кДж · моль<sup>-1</sup>. Переход при рассматриваемой температуре (150 °С) к жидкому переохлаждённому состоянию для лития вносит незначительные изменения в указанные выше величины.

На рис. 3.7 представлена зависимость  $\Delta G_T^\circ = f(T)$  для обоих антимонидов лития по

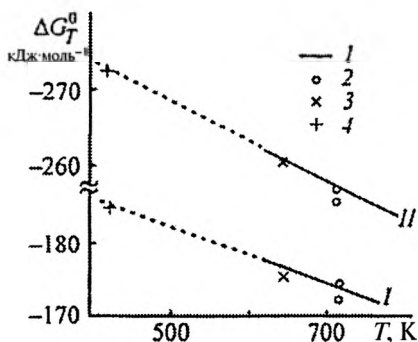


Рис. 3.7. Зависимость изменения энергии Гиббса (кДж·моль<sup>-1</sup>) при образовании соединений Li<sub>2</sub>Sb(I) и Li<sub>3</sub>Sb(II) от температуры по данным работ [5-8]: 1 – [5], 2 – [6], 3 – [7], 4 – [8]

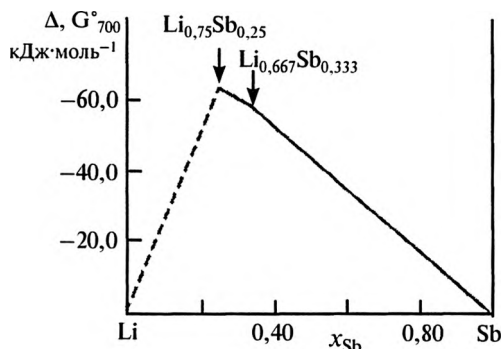


Рис. 3.8. Зависимость изменения энергии Гиббса образования соединений в системе Li-Sb из чистых компонентов при 700 К от состава сплава

данным работ [5-8]. Нам представляется вполне допустимой, исходя из фазовой диаграммы, экстраполяция до низких температур включая величину  $\Delta G_{298}^\circ$  (приближённая оценка). На рис. 3.8 приводится зависимость изменения энергии Гиббса при образовании сплавов лития с сурьмой от температуры. Излом, соответствующий инконгруэнтно плавящемуся соединению  $\text{Li}_2\text{Sb}$ , едва заметен. В табл. 3.2, аналогичной заимствованной из работы [3] табл.3.1, приведены термодинамические характеристики соединений лития с сурьмой по данным наших исследований [6, 7].

Таблица 3.2

**Термодинамические характеристики образования антимонидов лития по данным работ [6, 7]**

Соединение	$-\Delta G_T^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup> при температуре, К		$-\Delta H^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\circ$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>
	650	723		
$\text{Li}_2\text{Sb}$	$176.6 \pm 0.4$	$174.5 \pm 0.2$	$195 \pm 6$	$29 \pm 8$
$\text{Li}_3\text{Sb}$	$261.7 \pm 0.5$	$257.3 \pm 0.4$	$301 \pm 8$	$60 \pm 12$

### Список литературы к главе 3

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справ. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. В 3 т. Т. 3, кн. 1. М.: Машиностроение, 1999. 830 с.
2. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов. Справ. М.: Metallurgy, 1986. 248 с.
3. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilib. 1993. V. 14, N 4. P. 514-517.
4. Федоров П.И. // Ж. неорг. химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 844-846 (Fedorov P.I. Russ. J. Inorg. Chem. 1995. V.40, N 5. P. 815-817.).
5. Weppner W., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. N 1. P. 7-14.
6. Никитин А.В., Демидов А.И., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 7. С. 1641-1644.
7. Никитин А.В., Демидов А.И., Морачевский А.Г. и др. // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55, №4. С. 915-916.
8. Демидов А.И., Духанин Г.П., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 12. С. 1695-1699.
9. Okamoto H. // J. Phase Equilib. 1996. V. 17. N 3. P. 271.
10. Okamoto H., Massalski T.B. // J. Phase Equilib. 1991. V. 12. N 2. P. 148-168.
11. Kane M.M., Newhouse J.M., Sadoway D.R. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. N 3. P. A421-A425.
12. Guminski C., Borgstedt H.U. // Arch. Metall. Mater. 2004. V. 49. N 3. P. 529-534.
13. Seefurth R.N., Sharma R.A. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. N 8. P. 1049-1053.
14. Морачевский А.Г., Демидов А.И., Булатова В.Ф., Клебанов Е.Б. // Исследования в области химии расплавов и твердых электролитов. Киев: Наук. думка, 1985. С. 100-105.
15. Демидов А.И., Клебанов Е.Б., Морачевский А.Г., Никитин А.В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1982. № 6. С. 63-65.
16. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
17. Щукарев С.А., Вольф Е., Морозова М.П. // Ж. общей химии. 1954. Т. 24, № 11. С. 1925-1926.
18. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 3. С. 380-382.
19. Schlesinger M.E. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 8066-8092.
20. Никитин А.В. // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 1. С. 203-204.



## ГЛАВА 4 СИСТЕМА НАТРИЙ – СУРЬМА

### 4.1. Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма системы натрий-сурьма описывалась неоднократно, включая работы последних лет [1–4]. В системе образуются два плавящихся конгруэнтно соединения:  $\text{Na}_3\text{Sb}$  и  $\text{NaSb}$ . Их температуры плавления по имеющимся данным определены достаточно надёжно:

$\text{Na}_3\text{Sb}$ :  $T_{\text{пл}}$  °C (K): 857 (1130) [1], 856 (1129) [2], 857 (1130) [3], 858 (1131) [4];

$\text{NaSb}$ :  $T_{\text{пл}}$  °C (K): 465 (738) [1], 465 (738) [2], 465 (738) [3], 466 (739) [4].

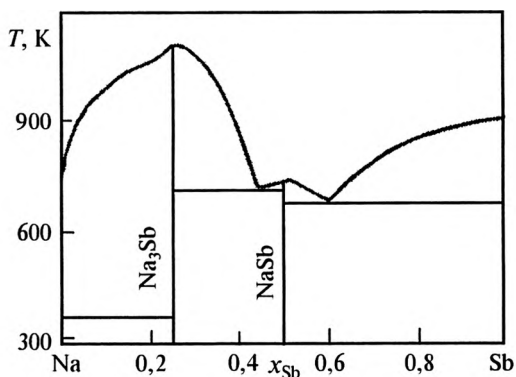


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма системы натрий-сурьма

На рис. 4.1 приведена фазовая диаграмма системы по данным работы [4].

### 4.2. Термодинамические свойства жидких сплавов натрия с сурьмой

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Na-Sb изучены Морачевским с сотр. методом ЭДС с применением

твёрдого стекла марки «пирекс» в качестве электролита [5] ( $0.10 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.50$ , 550–650 °С). Результаты исследования приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**ЭДС, температурный коэффициент ЭДС и термодинамические характеристики жидких сплавов системы натрий-сурьма при 900 К**

$x_{\text{Na}}$	$E$ , В	$(dE/dT) \cdot 10^5$ , В/К	$a_{\text{Na}} \cdot 10^4$	$\Delta G$	$\Delta G^{\text{изб}}$	$\Delta H$
				кДж · моль <sup>-1</sup>		
0.10	0.860	–5.0	0.15	–9.1	–6.7	–9.4
0.15	0.815	–7.5	0.27	–13.2	–10.0	13.8
0.20	0.782	–10.0	0.42	–17.1	–13.3	–18.0
0.25	0.760	–13.0	0.56	–20.8	–16.6	–22.3
0.30	0.732	–16.0	0.80	–24.4	–19.8	–26.6
0.35	0.707	–22.0	1.1	–27.7	–22.9	–31.0
0.40	0.667	–22.0	1.8	–30.9	–25.9	–35.3
0.50	0.595	–25.0	4.7	–36.5	–31.3	–43.6

В пределах ошибки опыта авторами отмечена для изученного интервала составов линейная зависимость логарифма активности натрия от состава:

$$\text{при } 850 \text{ К } \lg a_{\text{Na}} = -5.552 + 3.636x_{\text{Na}},$$

$$\text{при } 900 \text{ К } \lg a_{\text{Na}} = -5.139 + 3.537x_{\text{Na}}.$$

Позднее несколько отличающиеся значения ЭДС и, соответственно, термодинамических функций для жидких сплавов системы Na-Sb ( $0.300 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.755$ , 800 °С) были получены в работе Игэна [6] путём измерения цепей с твёрдым фторидом кальция в роли электролита и сплавом Ca-Sn в качестве электрода сравнения. Полученные в этой работе результаты приведены в табл. 4.2.

Применение твёрдых электролитов с проводимостью по ионам фтора при электрохимических исследованиях термодинамических свойств металлических систем подробно рассмотрено в монографии [7].

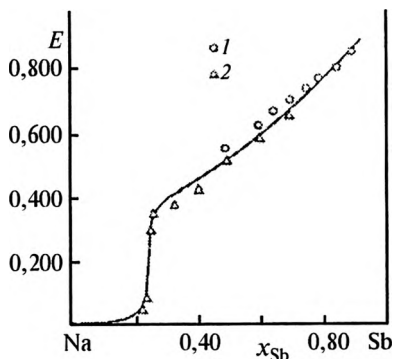


Рис. 4.2. Зависимость ЭДС  $E$  (В) от состава в системе натрий-сурьма при 1073 К по данным работ: 1 – [5], 2 – [6]

Таблица 4.2

**Термодинамические свойства сплавов натрий-сурьма при 800 °С  
по данным работы [6]**

$x_{Na}$	$E$ , В	$\Delta G_{Na}$	$\Delta G_{Na}^{изб}$	$a_{Na}$	$\gamma_{Na}$
		кДж · моль <sup>-1</sup>			
0.300	0.657	−63.39	−53.15	0.00082	0.00273
0.400	0.585	−56.44	−48.65	0.00179	0.00447
0.500	0.504	−48.63	−42.73	0.00429	0.00858
0.600	0.435	−41.97	−37.63	0.00905	0.01509
0.681	0.380	−36.66	−33.40	0.016	0.024
0.748	0.352	−33.93	−31.49	0.022	0.030
0.750	0.290	−27.98	−25.53	0.043	0.058
0.752	0.156	−15.05	−12.63	0.185	0.246
0.754	0.080	−7.72	−5.32	0.421	0.558
0.755	0.039	−3.76	−1.37	0.656	0.869

На рис. 4.2 сопоставлены величины ЭДС, полученные в работе Игэна при 800 °С [6] и результаты работы [5], экстраполированные на эту температуру. Принимая во внимание относительно высокую температуру эксперимента, необходимость экстраполя-

ции, существенное различие в технике эксперимента, согласие между работами [5] и [6] можно считать удовлетворительным. Необходимо только отметить, что на кривой не отражена небольшая область гетерогенности вблизи состава соединения  $\text{Na}_3\text{Sb}$ , температура плавления которого  $857^\circ\text{C}$ .

В упоминавшейся выше работе [3] с помощью получившего в последнее время расчётного метода, условно называемого CALPHAD (по названию журнала, в котором опубликованы статьи с изложением существа метода) описаны зависимости от состава интегральных термодинамических функций системы Na-Sb. Расчётные результаты сопоставляются с данными работы [5]. О результатах работы [6] речи не идёт. Сопоставление расчётных

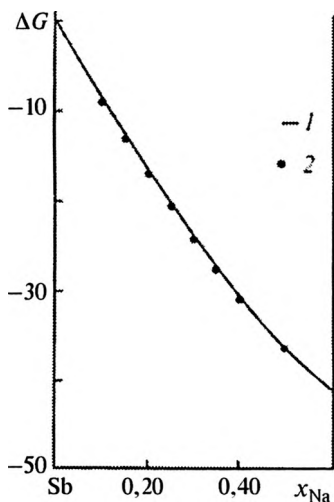


Рис. 4.3. Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса ( $\text{kJ} \times \text{моль}^{-1}$ ) жидких сплавов системы натрий-сурьма от состава при  $900\text{ K}$ : 1 — расчёт по модели [3], 2 — экспериментальные данные [5]

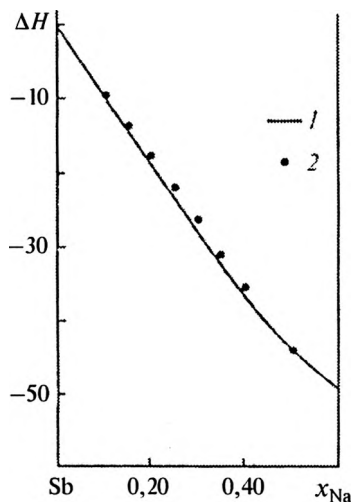


Рис. 4.4. Зависимость интегральной молярной энтальпии смешения ( $\text{kJ} \times \text{моль}^{-1}$ ) жидких сплавов системы натрий-сурьма от состава при  $900\text{ K}$ : 1 — расчёт по модели [3], 2 — экспериментальные данные [5]

и экспериментальных значений энергии Гиббса и энтальпии приведены на рис. 4.3 и 4.4. Несколько хуже согласованность между расчётными и экспериментальными значениями энтропии смешения, но вклад энтропийной составляющей в величину энтальпии смешения при малых содержаниях натрия в сплавах ( $x_{\text{Na}} < 0.40$ ) невелик.

#### **4.3. Электрохимические исследования твёрдых фаз в системе натрия-сурьма**

В работе [8] методом снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме изучена поляризация сурьмы в расплавах  $\text{NaNO}_3\text{-NaOH}$  и  $\text{NaNO}_2\text{-NaOH}$  при 250 °C (523 K), т.е. ниже температур эвтектических горизонталей. При этом соединения  $\text{NaSb}$  и  $\text{Na}_3\text{Sb}$  не имеют видимых областей гомогенности. На поляризационных кривых в координатах потенциал-плотность тока наблюдаются два вертикальных участка постоянного потенциала, соответствующих фазовым областям  $\text{Sb} + \text{NaSb}$  и  $\text{NaSb} + \text{Na}_3\text{Sb}$ . В обоих электролитах потенциалы, соответствующие этим участкам, одинаковы и равны  $0.775 \pm 0.005$  В и  $0.557 \pm 0.005$  В относительно натриевого электрода сравнения. В работе применялся так называемый «натриевый микроэлектрод», представляющий собой капилляр с внутренним диаметром до 1 мм, заполненный натрием и запаянный с одного конца. Для изготовления капилляров применялись стёкла с высоким (до 30 мас. %) содержанием оксида натрия. Применение натриевого микроэлектрода при электрохимических исследованиях рассмотрено в работе [9].

Тот факт, что в обоих электролитах получены одинаковые значения потенциалов фазовых областей, можно рассматривать как указание на то, что образующиеся интерметаллические соединения не взаимодействуют с электролитом и обезвоживание солей и гидроксида натрия выполнено качественно.

Таким образом, при 523 K:

для реакции  $\text{Na(ж)} + \text{Sb(тв)} = \text{NaSb(тв)}$   $E = 0.775 \pm 0.005 \text{ В}$   
 для реакции  $2\text{Na(ж)} + \text{NaSb(тв)} = \text{Na}_3\text{Sb(тв)}$   $E = 0.557 \pm 0.005 \text{ В}$ .

В другой работе [10], выполненной тем же методом, в качестве электролита при катодной поляризации твёрдой сурьмы при температурах 533, 580 и 633 К использован полисульфид натрия. Его состав был близким к  $\text{Na}_2\text{S}_3$  (на конечный результат состав электролита не влияет). Опыты, как и во всех других случаях исследований со щелочными металлами, проводились в атмосфере аргона, электродом сравнения служил натриевый микроэлектрод. Полисульфид натрия получали сплавлением сульфида натрия с серой. Предварительно сульфид натрия тщательно обезвоживался. Поляризационные кривые для всех трёх температур приведены на рис. 4.5. Как видно из рис. 4.5, потенциалы вертикальных участков поляризационных кривых, характеризующих двухфазные области, мало зависят от температуры или не зависят совсем на начальном участке поляризационной кривой.

Потенциалы сурьмяного электрода на участке I строго соответствуют потенциалу индифферентного электрода в полисульфидном расплаве данного состава. Повышение плотности тока ведёт к концентрационным изменениям в приэлектродном слое и постоянному сдвигу потенциала в область меньших значений.

На поверхности сурьмяного электрода в полисульфидном

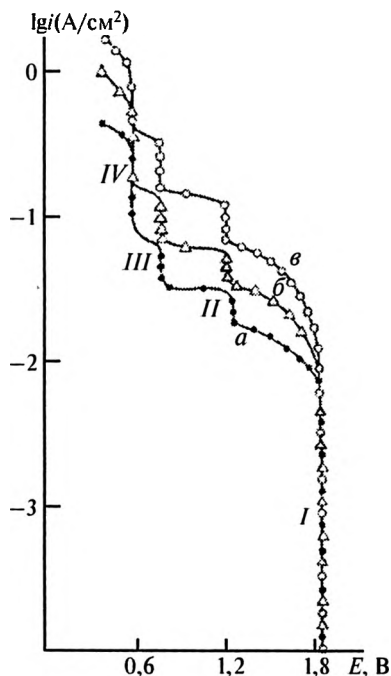
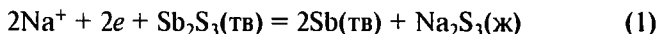


Рис. 4.5. Катодные поляризационные кривые на сурьме в расплавленном полисульфиде натрия при температурах. К: а – 533, б – 583, в – 633

расплаве самопроизвольно образуется плёнка  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Потенциал участка II может быть связан с разрядом ионов натрия при их одновременном взаимодействии с сульфидом сурьмы по реакции:



Термодинамические расчёты показывают, что при 533 К стандартный потенциал реакции (1) равен  $1.17 \pm 0.11$  В. Экспериментально наблюдаемая величина составляет  $1.225 \pm 0.010$  В, что удовлетворительно согласуется с результатами расчёта.

Вертикальные участки III и IV обусловлены существованием на поверхности электрода двухфазных областей  $\text{Sb} + \text{NaSb}$  и  $\text{NaSb} + \text{Na}_3\text{Sb}$ . При этом необходимо иметь в виду, что разряд иона натрия и образование сплава представляют собой единый электрохимический акт. При температуре 533 К потенциалы фазовых областей таковы:  $0.760 \pm 0.010$  и  $0.565 \pm 0.005$  В.

#### 4.4. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе натрий-сурьма

Сведения о термодинамических свойствах интерметаллических соединений в твёрдом состоянии суммированы в работах [1, 2, 11, 12]. На основании поляризационных измерений, выполненных в работе [8], получены следующие величины  $\Delta G_{523}^\circ$ : для  $\text{NaSb}$   $-74.8 \pm 0.5$  кДж · моль<sup>-1</sup>, для  $\text{Na}_3\text{Sb}$   $-186.1 \pm 1.0$  кДж · моль<sup>-1</sup>. В расчёте на моль сплава  $\text{Na}_x\text{Sb}_{1-x}$  получаем соответственно такие величины:  $-37.4 \pm 0.5$  кДж · моль<sup>-1</sup> и  $-46.5 \pm 1.0$  кДж · моль<sup>-1</sup>. Зависимость  $\Delta G_{523}^\circ$  от состава для сплавов  $\text{Na}_x\text{Sb}_{1-x}$  приведена на рис. 4.6. В другой работе из поляризационных измерений получены весьма близкие результаты: при 533 К соединение  $\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$   $-36.6 \pm 0.5$  кДж · моль<sup>-1</sup> и для  $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$   $-45.6 \pm 1.5$  кДж · моль<sup>-1</sup> [10].

Воронин с сотрудниками неоднократно обращался в своих работах [13–17] к определению термодинамических свойств соединений в системе натрий-сурьма. В работах [13–15] приводятся результаты измерения давления насыщенного пара натрия над сплавами с сурьмой методом молекулярных пучков с помощью детектора с поверхностной ионизацией. Для сплавов, лежащих в

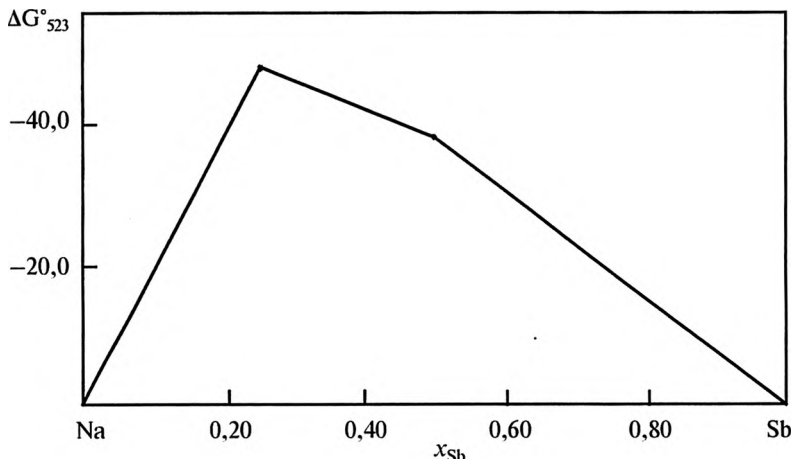


Рис. 4.6. Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса (кДж·моль<sup>-1</sup>) от состава для сплавов системы натрий-сурьма в твёрдом состоянии при 523 К по данным работы [8]

фазовой области Sb + NaSb, измерения выполнялись в интервале температур 561–669 К (288–396 °С), для фазовой области NaSb + Na<sub>3</sub>Sb интервал температур составил 528–700 К (255–427 °С). Присутствие в паровой фазе двухатомных молекул натрия не учитывалось, так как при температурах эксперимента их давление составляет менее 1 % от общего давления. На основании проведённых экспериментов были рассчитаны значения энергии Гиббса для образования интерметаллических соединений в твёрдом состоянии из жидкого натрия и твёрдой сурьмы в интервале температур 560–670 К (в кДж · моль<sup>-1</sup>):

$$\text{Na}_{0,5}\text{Sb}_{0,5} \Delta G_T^\circ = -(35.15 \pm 0.84) + (3.34 \pm 1.67) \cdot 10^{-3} T,$$

$$\text{Na}_{0,75}\text{Sb}_{0,25} \Delta G_T^\circ = -(58.70 \pm 0.67) + (23.01 \pm 1.26) \cdot 10^{-3} T.$$

Если не принимать во внимание погрешность, то при 600 К для  $\text{Na}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$   $\Delta G_{600}^\circ = -33.2$  кДж · моль<sup>-1</sup>, для  $\text{Na}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$   $\Delta G_{600}^\circ = -44.9$  кДж · моль<sup>-1</sup>.



Позднее Ворониным [16, 17] рассчитаны значения интегральных термодинамических функций для системы Na-Sb в твёрдом состоянии на основании данных работы [5] и фазовой диаграммы системы. Метод расчёта изложен в работах [17, 18]. Он исходит из общих условий гетерогенного равновесия, выражающихся в равенстве химических потенциалов компонентов в жидкой и твёрдой фазах, находящихся в равновесии. Метод применим в тех случаях, когда интерметаллическое соединение не имеет видимой области гомогенности, линия ликвидуса и термодинамические свойства жидкой фазы для данной температуры известны с достаточной надёжностью.

*Первый вариант.* Для компонента А условия равновесия для состава, лежащего на линии ликвидуса, могут быть записаны следующим образом:

$$\Delta G_{A, \text{тв}}(x^\circ, T) = \Delta G_{A, \text{ж}}(x, T), \quad (4.1)$$

где  $\Delta G_{A, \text{тв}}$  и  $\Delta G_{A, \text{ж}}$  — парциальные молярные энергии Гиббса компонента А при температуре  $T$  ( $T < T_{\text{пл}}$  соединения  $A_mB_n$ ) в твёрдом (кристаллическом) и жидком состояниях.  $T$  и  $x$  — температура и состав на линии ликвидуса, при которых рассматривается равновесие,  $x^\circ$  — состав интерметаллического соединения, записанный следующим образом:  $x^\circ = \frac{m}{m+n}$ .

Аналогичного вида уравнение может быть записано и для компонента В:

$$\Delta G_{B, \text{тв}}(x^\circ, T) = \Delta G_{B, \text{ж}}(x, T), \quad (4.2)$$

Интегральная молярная энергия Гиббса образования соединения  $A_mB_n$  в кристаллическом состоянии из чистых жидких компонентов при температуре  $T$  равна:

$$\Delta G_{\text{тв}}(x^\circ, T) = (1 - x^\circ) \Delta G_{A, \text{ж}}(x, T) + x^\circ \Delta G_{B, \text{ж}}(x, T).$$

Чтобы получить выражения для расчёта изменения энтальпии и энтропии при образовании соединения из чистых компонентов

при указанных выше составе и температуре, необходимо продифференцировать равенства (4.1) и (4.2) по температуре. Уравнения эти описывают кривую ликвидуса, поэтому при дифференцировании следует учитывать зависимость  $x$  от  $T$ .

Расчётные выражения для интегральных значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  интерметаллического соединения  $A_mB_n$  содержатся в работах [17, 18].

*Второй вариант.* Если область исследования термодинамических свойств жидкого сплава лежит выше температуры плавления интерметаллического соединения ( $T > T_{\text{пл}}$ ), то весь расчёт резко упрощается. В этом случае для перехода от свойств жидкой фазы к свойствам твёрдого (кристаллического) соединения достаточно рассчитать его энтальпию и энтропию плавления. При этом только делается допущение, что величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для интерметаллического соединения не зависят от температуры в интервале от температуры исследования жидкого сплава до температуры плавления интерметаллического соединения.

В результате выполненных расчётов Ворониным [16, 17] для  $\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  при 738 К (465 °С) были получены следующие величины:  $\Delta H_{738}^{\circ} = -48.5 \pm 4.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S_{738}^{\circ} = -11.7 \pm 4.6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , для  $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$  при 900 К (627 °С)  $\Delta H_{900}^{\circ} = -66.5 \pm 6.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S_{900}^{\circ} = -23.4 \pm 6.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Из этих величин, без учёта погрешности, получаем, что для  $\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$   $\Delta G_{738}^{\circ} = -39.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а для  $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$   $\Delta G_{900}^{\circ} = -45.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Продолжая изучение термодинамических свойств сплавов системы натрий-сурьма, Воронин с сотр. [19] применили стеклянную мембрану, проницаемую для ионов натрия, и определили потенциалы сплавов в двухфазных областях  $\text{Sb(тв)} + \text{NaSb(тв)}$  и  $\text{NaSb(тв)} + \text{Na}_3\text{Sb(тв)}$  относительно натриевого электрода сравнения в интервале 405–625 К. Для температуры 525 К (252 °С) получены следующие термодинамические характеристики образования соединений  $\text{Na}_3\text{Sb}$  и  $\text{NaSb}$  в твёрдом состоянии для жидкого натрия и твёрдой сурьмы:

$$\text{для } \text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5} \quad \Delta H_{525}^{\circ} = -38.0 \pm 0.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S_{525}^{\circ} = -8.5 \pm 0.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

для  $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$   $\Delta H_{525}^{\circ} = -56.7 \pm 0.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$

$$\Delta S_{525}^{\circ} = -15.0 \pm 0.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

#### Список литературы к главе 4

1. Морачевский А.Г., Шестеркин И.А., Буссе-Мачукас В.Б. и др. / Под ред. А.Г. Морачевского. Натрий. Свойства, производство, применение. СПб.: Химия, 1992. 312 с.
2. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilib. 1993. V. 14, N 2. P. 250-255.
3. Liu Y., Xu J., Kang Z., Wang J. // Thermochim. Acta. 2013. V. 569. P. 119-126.
4. Dreval L., Zsornak M., Münchgesang W. et al. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 695. P. 1725-1742.
5. Морачевский А.Г., Быкова М.А., Розова Т.Т. // Ж. прикл. химии. 1970. Т. 43, № 7. С. 1611-1612.
6. Egan J.J. // High Temper. Sci. 1985. V. 19. P. 111-125.
7. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
8. Клебанов Е.Б., Шестеркина И.И., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1985. № 2. С. 115-117.
9. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Романченко Н.М. // Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах. Апатиты, 1984. С.3-35.
10. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С., Демидов А.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 698-699.
11. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шибаловская И.И. // Ж. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 2. С. 261-266.
12. Schlesinger M.E. // Chem. Reviews. 2013. V. 113. P. 8066-8092.
13. Воронин Г.Ф., Шыу Нгуен Тхак, Герасимов Я.И. // Ж. физ. химии. 1967. Т. 41, № 6. С. 778-780.
14. Gerassimov Ya.I., Voronin G.F., Shiu N.T. // J. Chem. Thermod. 1969. V. 1, N 5. P. 425-434.
15. Герасимов Я.И., Воронин Г.Ф., Шыу Нгуен Тхак // Я.И. Герасимов. Избранные труды. Общие вопросы физической химии и термодинамики. Термодинамические основы материаловедения. М.: Наука, 1988. С. 204-213.

16. Воронин Г.Ф. // Ж. физ. химии. 1971. Т. 45, № . 2100-2101.
17. Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства соединений натрия с сурьмой, висмутом, теллуром и калия с висмутом, рассчитанные по данным для жидких сплавов. Депонированная рукопись. ВИНТИ АН СССР. № 2963-71. М., 1971. 11 с.
18. Морачевский А.г., Майорова Е.А., Быкова М.А. // Физико-химические исследования в технологических процессах. Межвуз. сб. Л.: Ленингр. политехнич. ин-т им. М.И. Калинина, 1977. С. 39-46.
19. Воронин Г.Ф., Мухамеджанова Н.М., Шыу Н.Т. // Вестн. Моск. ун-та. 1987. Серия 2: Химия. Т. 28. № 5. С. 508-509.

## ГЛАВА 5 СИСТЕМА КАЛИЙ – СУРЬМА

### 5.1. Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма системы калий-сурьма исследовалась и описывалась в большом числе работ [1-5]. В системе образуются плавящиеся конгруэнтно соединения  $K_3Sb$ ,  $KSb$ ,  $KSb_2$  и соединение  $K_5Sb_4$ , которое плавится инконгруэнтно. Температуры плавления соединений, плавящихся конгруэнтно, по данным различных источников таковы:

$K_3Sb$ ,  $T_{пл}$  °C (K) 812 (1085) [1], 813 (1086) [4], 814 (1087) [5];

$KSb$ ,  $T_{пл}$  °C (K) 610 (883) [1], 610 (883) [4], 606 (879) [5];

$KSb_2$ ,  $T_{пл}$  °C (K) 411 (684), 411 (684) [4], 398 (671) [5].

Следует отметить два обстоятельства. Указанная температура плавления соединения  $K_3Sb$  не является вполне надёжной. В работе [4] указанная выше величина имеет погрешность  $\pm 25$  градусов. В работе [5] приводится более низкая температура плавления соединения  $KSb_2$  по сравнению с другими источниками. Основой приводимых в работах [1], [2], [4] фазовых диаграмм является экспериментальное исследование [3].

На рис. 5.1 приводится фазовая диаграмма системы K-Sb по данным обобщающей сводки [4].

Имеются сведения о плотности интерметаллических соединений калия с сурьмой

Соединение	$K_3Sb$	$K_5Sb_4$	$KSb$	$KSb_2$
Плотность, $г \cdot см^3$				
рентгеновская	2.35	-	3.53	-
пикнометрическая	-	3.16	3.52	4.30

Соединение  $K_3Sb$  является полупроводником с шириной запрещённой зоны 1.1 эВ вблизи 0 К.

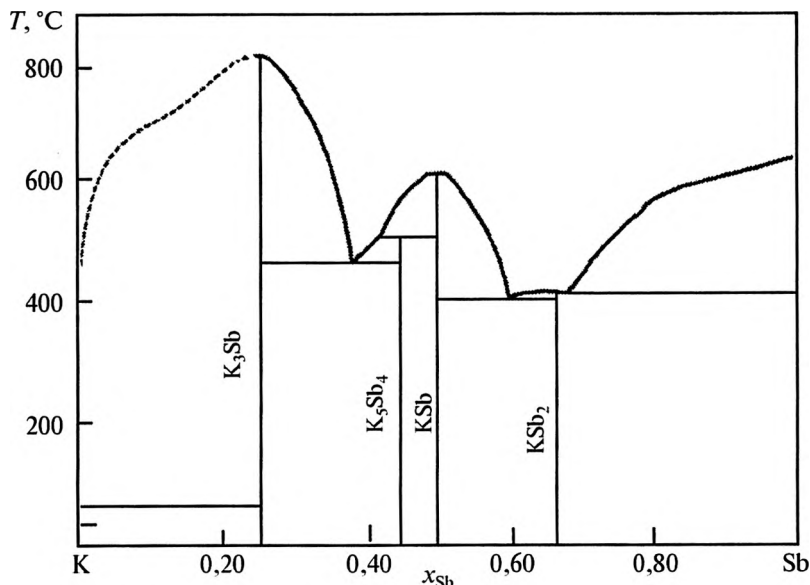


Рис. 5.1. Фазовая диаграмма системы калий-сурьма

## 5.2. Термодинамические свойства жидких сплавов калия с сурьмой

Термодинамические свойства жидких сплавов калия с сурьмой ( $0.128 \leq x_K \leq 0.637$ , от  $T_{\text{лик}}$  до 903 K) впервые изучены методом ЭДС с применением стекла в качестве электролита (3С-5, 4–5 % (мас.)  $K_2O$ ) [8]. Для всех изученных составов наблюдалась линейная зависимость ЭДС от температуры, парциальные термодинамические функции представлены в табл. 5.1.

Сабунги с соавт. [9] также исследовали жидкие сплавы системы методом ЭДС с применением калиевого  $\beta$ -глинозёма в качестве электролита. Измерялась ЭДС цепи:

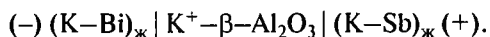


Таблица 5.1

**Термодинамические свойства жидких сплавов системы  
калий-сурьма при 900 К [1, 8]**

$x_K$	$E, \text{В}$	$a_K$	$\gamma_K$	$a_{\text{Sb}}$	$\gamma_{\text{Sb}}$	$-\Delta G_K$	$-\Delta H_K$
						кДж · моль <sup>-1</sup>	
0.128	1.002	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.87	0.99	96.7	107.1
0.150	0.978	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.83	0.98	94.4	110.0
0.190	0.945	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.76	0.93	91.2	107.7
0.262	0.883	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	0.59	0.81	85.2	106.9
0.320	0.817	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-5}$	0.42	0.62	78.8	104.9
0.385	0.738	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.24	0.39	71.2	96.4
0.420	0.660	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.12	0.21	63.7	88.0
0.534	0.517	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.027	0.057	49.9	73.3
0.637	0.322	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	31.1	47.6

В этой цепи левый электрод служит в качестве электрода сравнения, и потенциал его относительно чистого калия был точно известен. Жидкий сплав калия со свинцом служит источником калия для изменения состава сплава калия с сурьмой методом электрохимического (кулонометрического) титрования. Принятая методика позволила очень точно изменять состав сплава, не прибегая к его анализу. В интервале  $0 \leq x_K \leq 0.65$  изучены 46 составов при 921 К. Для ряда составов значения ЭДС приведены ниже:

$x_K$	$E, \text{мВ}$	$x_K$	$E, \text{мВ}$	$x_K$	$E, \text{мВ}$
$6.84 \cdot 10^{-3}$	1203.40	0.200	935.74	0.500	544.10
$1.375 \cdot 10^{-2}$	1149.60	0.240	907.88	0.540	458.10
0.040	1072.50	0.340	812.40	0.600	348.40
0.100	1007.52	0.410	725.2	0.630	311.70
0.140	978.00	0.450	645.2	0.640	301.20

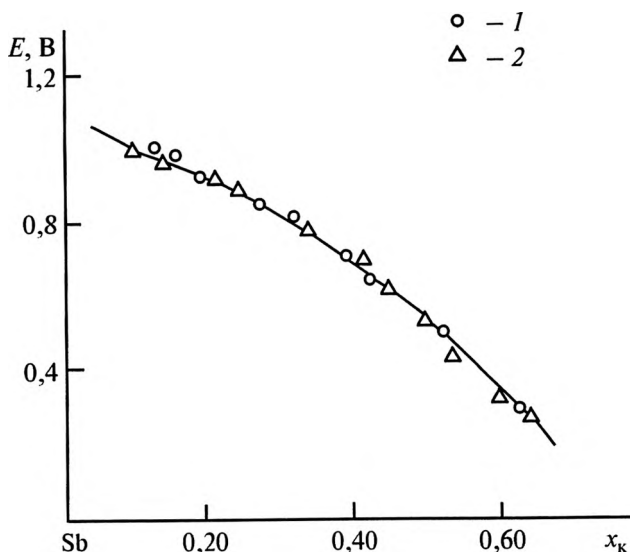


Рис. 5.2. Зависимость ЭДС цепи К | твёрдый электролит | К, Sb от состава сплава при температуре 900 К по данным работ: 1 – [8], 2 – [9].

Однако при принятой в работе [9] конструкции ячейки температурный коэффициент определять сложно, измерения выполнены только при одной температуре. По-видимому, авторам работы более раннее исследование этой системы методом ЭДС [8] было не известно, ни ссылки на него, ни сопоставления полученных результатов нет. В то же время значения ЭДС, полученные в работах [8] и [9], совпадают полностью, что видно из приводимых величин и рис. 5.2. Очень хорошо совпадают значения полной и избыточной энергии Гиббса (табл. 5.2). Данные работы [8] экстраполировались на температуру 921 К (с 900 К) и сопоставлялись с результатами расчёта  $\Delta G$  и  $\Delta G^{\text{изб}}$  из данных работы [9] путём интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема.

Наряду с измерениями ЭДС в работе [9] калориметрическим методом определены теплоёмкость жидкого сплава калия с сурьмой



Таблица 5.2

**Интегральные термодинамические характеристики жидких  
сплавов системы калий-сурьма при 921 К**

$x_K$	По данным [8]				По данным [9]	
	$-\Delta G$	$-\Delta G^{\text{изб}}$	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta G$	$-\Delta G^{\text{изб}}$
	кДж · моль <sup>-1</sup>			Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	кДж · моль <sup>-1</sup>	
0.05	5.61	4.09	4.96	0.70	5.61	4.09
0.10	10.63	8.15	10.18	0.50	10.54	8.06
0.15	15.39	12.16	15.56	-0.18	15.18	11.94
0.20	19.91	16.08	20.98	-1.16	19.59	15.76
0.25	24.15	19.84	26.40	-2.54	23.81	19.50
0.30	28.06	23.38	31.66	-3.92	27.78	23.10
0.35	31.58	26.62	36.71	-5.57	31.55	26.59
0.40	34.64	29.49	41.34	-7.27	34.79	29.64
0.45	37.14	31.87	45.37	-8.94	37.42	32.15
0.50	39.01	33.70	48.69	-10.5	39.24	33.93
0.55	40.17	34.90	51.13	-11.9	40.03	34.76
0.60	40.37	35.22	52.37	-13.03	39.77	34.62
0.65	39.16	34.20	51.66	-13.57	38.61	33.65

эквивалентного состава, а также энтальпия и энтропия плавления соединения  $K_{0.5}Sb_{0.5}$ . Изменение теплоёмкости  $\Delta C_p$  при образовании этого соединения из чистых компонентов составляет при 900, 1000 и 1100 К соответственно 14.19, 11.76 и 8.48 Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. Энтальпия и энтропия плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $\Delta S_{\text{пл}}$  равны 11.35 кДж · моль<sup>-1</sup> и 12.93 Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>, температура плавления соединения K<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub> определена равной  $887 \pm 2$  К.

В работе [9] для изученной области составов определена также функция избыточной стабильности по Даркену:

$$\Phi^{\text{изб}} = \frac{RT}{(1-x_K)} \left( \frac{\partial \ln \gamma_K}{\partial x_K} \right).$$

Зависимость  $\Phi^{\text{изб}} = f(x_K)$  при 921 К приведена на рис. 5.3. Чёткий пик на кривой избыточной стабильности и значительная величина изменения теплоёмкости вместе с другими термодинамическими функциями указывают на образование структурных групп в жидком состоянии. На наличие структурной упорядоченности в жидких сплавах системы калий-сурьма указывают также прямые нейтронографические исследования [11].

### 5.3. Электрохимические исследования твёрдых фаз в системе калий-сурьма

В работах [12, 13] была изучена катодная поляризация твёрдой сурьмы в различных расплавленных электролитах:  $\text{KNO}_3\text{-KOH}$ ,  $\text{KNO}_2\text{-KNO}_3\text{-KOH}$ ,  $\text{KNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ . Опыты проводили при 240 °С (513 К). Поляризационные кривые снимали в импульсном гальваностатическом режиме. Записывали также кривые выключения после поляризации электрода током определённой плот-

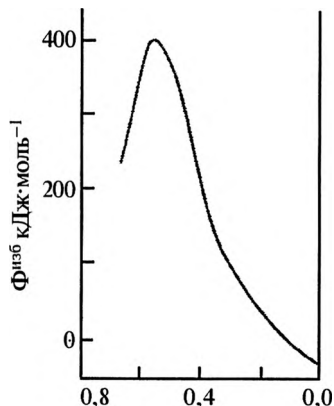


Рис. 5.3. Зависимость избыточной стабильности жидких сплавов системы калий-сурьма (921 К) от состава по данным работы [9]

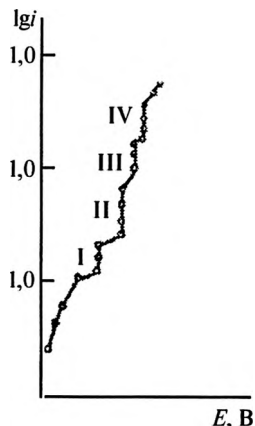


Рис. 5.4. Типичная поляризационная кривая для сурьмы в расплавленном электролите, содержащем ионы калия, при температуре 513 К ( $i$  в  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$ )

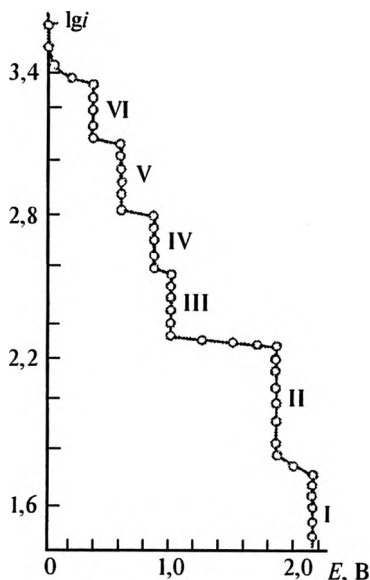


Рис. 5.5. Катодная поляризационная кривая, полученная на сурьме в расплавленном полисульфиде калия при 513 К по данным работы [12]. Потенциал  $E$  относительно калия,  $i$  в  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$

ности. Во всех электролитах на поверхности электродов четко фиксировались четыре фазовые области. Природа электролита и его катионный состав не влияли на потенциалы фазовых областей. Типичная поляризационная кривая приведена на рис. 5.4.

Особо остановимся на работе [14], в которой изучалась катодная поляризация сурьмяного электрода в расплавленном полисульфиде калия. Как видно из рис. 5.5, на поляризационной кривой можно выделить шесть участков с постоянным значением потенциала, четыре из них (III-VI) связаны с фазовыми равновесиям системы калий-сурьма, а два (I и II) — с особенностями поведения сурьмы при поляризации в полисульфидном расплаве.

Потенциал электрода на участке

I строго соответствует величине потенциала индифферентного стеклоуглеродного электрода в полисульфидном расплаве данного состава [15]. При этом на поверхности электрода в расплаве образуется самопроизвольно плёнка сульфида сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Потенциал II связан с разрядом ионов калия с одновременным их взаимодействием с сульфидом сурьмы. Образующийся при этом сульфид калия растворяется в электролите. Термодинамические расчёты при 513 К показывают, что потенциал такого процесса относительно калиевого электрода сравнения  $(1.84 \pm 0.10) \text{ В}$ , что удовлетворительно согласуется с величиной потенциала на участке II поляризационной кривой  $(1.86 \pm 0.02) \text{ В}$ .

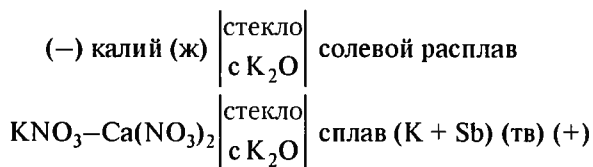
Вертикальные участки *III, IV, V, VI* обусловлены, как и при снятии поляризационных кривых в солевых расплавах, существованием двухфазных областей, в которых активности компонентов в пределах области сохраняют постоянные значения. Ещё раз отметим, что в основе анализа поляризационных кривых лежит предпосылка, что разряд ионов калия и образование сплава с сурьмой представляют единый электрохимический акт. В соответствии с диаграммой состояния системы K-Sb на поверхности электрода реализуются области Sb + KSb<sub>2</sub>, KSb<sub>2</sub> + KSb, KSb + K<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>, K<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub> + K<sub>3</sub>Sb. Всё изложенное указывает на участие ионов калия в катодном процессе. Об участии в нём полисульфидных ионов речи идти не может. В табл. 5.3 приведены потенциалы двухфазных областей по данным работ [12] и [14].

Таблица 5.3

**Потенциалы двухфазных областей при катодной поляризации сурьмы в различных расплавленных средах**

Электролит	E, В			
	Sb + KSb <sub>2</sub>	KSb <sub>2</sub> + KSb	KSb + K <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub>	K <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> + K <sub>3</sub> Sb
KNO <sub>2</sub> -KOH	1.10±0.03	0.78±0.03	0.63±0.03	0.57±0.03
KNO <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub> -KOH	1.08±0.03	0.79±0.03	0.66±0.03	0.57±0.03
KNO <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub> -CsNO <sub>3</sub>	1.08±0.03	0.81±0.03	0.65±0.03	0.56±0.03
K <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1.01±0.02	0.86±0.02	0.59±0.01	0.48±0.01

Тонкие плёнки соединений калия с сурьмой обладают фоточувствительными полупроводниковыми свойствами. В работе [16] для определения фазового состава плёнок было предпринято электрохимическое исследование по аналогии с работой [8], хотя ссылок на неё нет. Цепь конструировалась следующим образом:



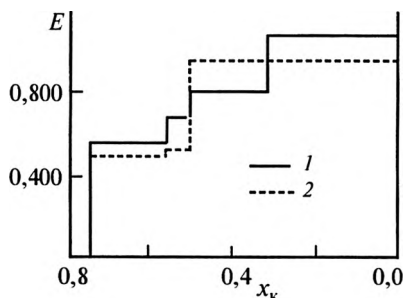


Рис. 5.6. Зависимость потенциала сплавов ( $E$ , В) системы калий-сурьма от состава в твёрдом состоянии при 513 К по данным работ: 1 – [10], 2 – [16]

Возможность применения промежуточного солевого электролита в ячейках с твёрдым стеклообразным электролитом была ранее показана [17]. Температура плавления применяемой солевой смеси 428 К (155 °С). Экспериментальные данные представлены для температуры 513 К (240 °С). Автору удалось зафиксировать три фазовые области:

Фаза	$E = f(T)$
$\text{Sb} + \text{KSb}$	$E = 0.9935 - 0.000016T$
$\text{KSb} + \text{K}_5\text{Sb}_4$	$E = 0.6016 - 0.0001T$
$\text{K}_5\text{Sb}_4 + \text{K}_3\text{Sb}$	$E = 0.6061 - 0.00016T$

По мнению автора работы [16] в условиях эксперимента соединение  $\text{KSb}_2$  не образуется. Зависимость ЭДС от состава сплава при 513 К по данным работ [16] и [10] приведена на рис. 5.6.

#### 5.4. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе калий-сурьма

Термодинамические свойства интерметаллических соединений системы калий-сурьма изучались неоднократно различными методами. Результаты исследований с различной степенью пол-

ноты суммированы и обсуждены в работах [1, 4, 10, 18]. Несколько работ в этой области выполнено Ворониным с соавторами [19-21]. Ими определялось давление насыщенного пара над твёрдыми сплавами системы K-Sb в зависимости от состава и температуры. Давление пара измеряли методом молекулярных пучков с помощью детектора с поверхностной ионизацией [19]. Источником молекулярного пучка служила двухсекционная камера Кнудсена. С использованием данных о давлении пара калия на основании диаграммы состояния системы были вычислены термодинамические функции четырёх интерметаллических соединений. Количество фазовых областей в системе K-Sb полностью совпало с фазовой диаграммой, определённой в работе [3]. При интерпретации результатов не учитывалась возможность наличия в системе твёрдых растворов. Предполагалось также, что число молекул интерметаллических соединений в паровой фазе пренебрежимо мало по сравнению с числом атомов калия. В сериях опытов независимо от размеров эффузионного отверстия получены для каждой фазовой области линейные зависимости  $\lg P = f(1/T)$ . Для интервала 610–670 К приводятся следующие зависимости интегральной энергии Гиббса ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [19] от температуры:

$$1/4\text{K}_3\text{Sb} \Delta G_T = -(49.8 \pm 1.2) + (0.0176 \pm 0.0021) T;$$

$$1/9\text{K}_5\text{Sb}_4 \Delta G_T = -(47.3 \pm 1.7) + (0.0121 \pm 0.0029) T;$$

$$1/2\text{KSb} \Delta G_T = -(46.9 \pm 1.8) + (0.0113 \pm 0.0029) T;$$

$$1/3\text{KSb}_2 \Delta G_T = -(36.6 \pm 1.5) + (0.0146 \pm 0.0025) T.$$

В работах [20, 21] при температуре 600K приводятся следующие значения изменений энтальпии ( $\Delta H_{600}^\circ$ ,  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{600}^\circ$ ,  $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) при образовании соединений из жидкого калия и твёрдой сурьмы:

Соединение	$x_{\text{Sb}}$	$\Delta H_{600}^\circ$	$\Delta S_{600}^\circ$
1/4 $\text{K}_3\text{Sb}$	0.250	$-49.8 \pm 1.3$	$-17.6 \pm 2.1$
1/9 $\text{K}_5\text{Sb}_4$	0.444	$-47.3 \pm 1.7$	$-12.1 \pm 2.9$
1/2 $\text{KSb}$	0.500	$-46.9 \pm 1.7$	$-11.3 \pm 2.9$
1/3 $\text{KSb}_2$	0.667	$-36.4 \pm 1.7$	$-14.6 \pm 2.5$

Указанные погрешности основаны на среднеквадратичных ошибках измерений. Дополнительные погрешности могут возникнуть из-за отличия истинного состава соединений от указанного на диаграмме состояния и положенного в основу расчёта. Это замечание авторов работ [20, 21] носит общий характер и в равной степени относится к расчётам из поляризационных измерений, где в основу расчётов также кладётся фазовая диаграмма.

В работах [20, 21] приводятся также величины стандартной энтальпии образования  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и стандартной энтропии  $S_{298}^{\circ}$ . Мы их воспроизводим ниже, но надо иметь в виду, что авторы работы при расчёте этих величин исходили из применимости закона Неймана-Коппла ко всем соединениям во всём интервале температур (298–600 К). Как нами выше отмечалось, для жидких сплавов аддитивности теплоёмкости не наблюдается. Нет гарантий, что теплоёмкости твёрдых фаз удовлетворяют правилу аддитивности. Для всех соединений принимается, что  $\Delta C_p = (0 \pm 4.184) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Для стандартных термодинамических функций: изменения энтальпии  $\Delta H_{298}^{\circ}$  ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и энтропии  $S_{298}^{\circ}$  ( $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) приводятся следующие значения:

Соединение	$\Delta H_{298}^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$
1/4 K <sub>3</sub> Sb	$-48.1 \pm 2.5$	$47.3 \pm 5.0$
1/9 K <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub>	$-46.0 \pm 2.9$	$47.7 \pm 5.9$
1/2 K <sub>2</sub> Sb	$-45.6 \pm 2.9$	$47.3 \pm 5.9$
1/3 K <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	$-35.6 \pm 2.9$	$39.7 \pm 5.4$

В табл. 5.5 сопоставлены значения изменения энергии Гиббса, полученные с помощью измерения давления насыщенного пара и электрохимических методов при 513 К (240 °С). Исходные состояния: калий жидкий, сурьма твёрдая кристаллическая.

Таблица 5.5

Величины изменения энергии Гиббса при образовании соединений в системе К-Sb при температуре 513 К из жидкого калия и твёрдой кристаллической сурьмы по данным различных исследований ( $\Delta G_{513}^\circ$ , кДж · моль<sup>-1</sup>)

Соединение	Источник			
	[20, 21]	[12, 13]	[14]	[16]
1/4K <sub>3</sub> Sb	-40.8	-50.5	-46.5	-49.2
1/9K <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub>	-41.1	-47.1	-46.3	-48.1
1/2KSb	-41.1	-45.3	-45.1	-47.5
1/3KSb <sub>2</sub>	-28.9	-34.9	-32.4	-

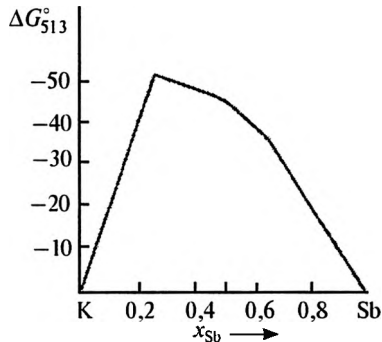


Рис. 5.7. Зависимость энергии Гиббса образования сплавов калия с сурьмой при 513 К по данным работы [12].  $\Delta G_{513}^\circ$  в кДж·моль<sup>-1</sup> сплава K<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>

Графически зависимость  $\Delta G_{513}^\circ$  от состава сплава по данным работы [12] в соответствии с табл. 5.5 представлена на рис. 5.7.

#### Список литературы к главе 5

1. Морачевский А.Г., Белоглазов И.Н., Касымбеков Б.А. Калий: Свойства, производство, применение. М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2000. 192 с.



2. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
3. Dorn F.W., Klemm W. // Z. anorg. allg. Chem. 1961. Bd. 309. N 3—4. S. 189—203.
4. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilib. 1993. V. 14, N 4. P. 510-514.
5. Liu Y., Xu J., Kang Z., Wang J. // Thermochim. Acta. 2013. V.569. P. 119-126.
6. Вол А.Е., Казан И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
7. Родо М. Полупроводниковые материалы. Пер. с франц. М.: Металлургия, 1971. 230 с.
8. Быкова М.А., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 1. С. 79-80.
9. Saboungi M.-L., Ellefson J., Johnson G.K., Freiland W. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 9. P. 5812-5817.
10. Морачевский А.Г., Бочагина Е.В. // Ж. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 11. С. 1790-1794.
11. Bergman C., Seifert-Lorenz K., Coulet M.V. et al. // Europhys. Lett. 1998. V. 43, N 5. P. 539-549.
12. Клебанов Е.Б., Шестеркина И.И., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. № 4. С. 35-37.
13. Клебанов Е.Б., Морачевский А.Г., Шибаловская И.И. // Тез. докл. 9-ой Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Т. 2. Свердловск, 1987. С. 199-200.
14. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С., Ерофеева Г.И. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 10. С. 1392-1393.
15. Crosbie G.V. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 2707-2711.
16. Бородкина Н.К. // Работы по термодинамике и кинетике процессов. Л., 1974. С. 144-147.
17. Морачевский А.Г., Быкова М.А. // Ионные расплавы. Вып. 2. Киев: Наукова думка, 1974. С. 46-65.
18. Schlesinger M.E. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 8066-8092.
19. Воронин Г.Ф., Шыу Нгуен Тхак, Мухамеджанова Н.М., Герасимов Я.И. // Ж. физ. химии. 1967. Т. 47, № 11. С. 2978-2981.
20. Gerassimov Ya.I., Voronin G.F., Shiu N.T. // J. Chem. Thermod. 1969. V. 1, N 5. P. 425-434.
21. Герасимов Я.И., Воронин Г.Ф., Шыу Нгуен Тхак // Я.И. Герасимов. Избранные труды. Общие вопросы физической химии и термодинамики. Термодинамические основы материаловедения. М.: Наука, 1988. С. 204-213.

## ГЛАВА 6

### СИСТЕМЫ РУБИДИЙ – СУРЬМА И ЦЕЗИЙ – СУРЬМА

#### 6.1. Фазовые диаграммы систем рубидий-сурьма и цезий-сурьма

*Система рубидий-сурьма.* По данным работы [1] в системе образуется шесть соединений, два из которых плавятся конгруэнтно:  $\text{Rb}_3\text{Sb}$ ,  $T_{\text{пл}} = 733^\circ\text{C}$  (1006 K) и  $\text{RbSb}$ ,  $T_{\text{пл}} = 610^\circ\text{C}$  (883 K). Четыре соединения плавятся инконгруэнтно:  $\text{Rb}_5\text{Sb}_2$ ,  $\text{Rb}_5\text{Sb}_4$ ,  $\text{RbSb}_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{Sb}_7$  (рис. 6.1). Эти же соединения указаны в работе Воронина с соавторами [2], исключая соединение  $\text{Rb}_5\text{Sb}_2$ , существование которого и в других работах справочного характера берётся под сомнение [3-5]. Все издания при описании фазовой диаграммы системы  $\text{Rb-Sb}$  опираются на экспериментальные исследования Дорна и Клемма [6], выполненное в 1961 г. методами термического и рентгеноструктурного анализов.

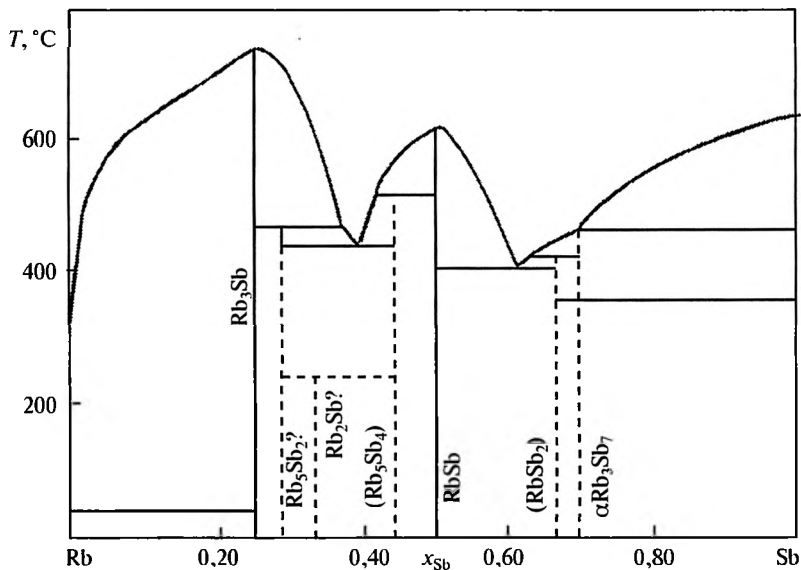


Рис. 6.1. Фазовая диаграмма системы рубидий-сурьма.

*Система цезий-сурьма.* Согласно единственному подробному исследованию фазовой диаграммы системы Cs-Sb (методы термического и рентгеноструктурного анализов) [6] в системе образуются семь промежуточных соединений, приблизительный состав которых таков:  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_5\text{Sb}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_5\text{Sb}_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{CsSb}_2$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}_7$  (рис. 6.2) [7]. Как отмечается Ворониным, состав первых двух указанных соединений не вполне выяснен [8, 9]. Для соединения недостаточно установлена кристаллическая решётка и, вероятно, имеется область гомогенности. Существование соединения  $\text{Cs}_5\text{Sb}_2$  рентгенографически не подтверждено. В работе Воронина принято существование шести соединений, из которых четыре плавятся конгруэнтно, а два с разложением. Плавятся конгруэнтно:  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $T_{\text{пл}} = 725^\circ\text{C}$  (988 K);  $\text{Cs}_5\text{Sb}_4$ ,  $T_{\text{пл}} = 560^\circ\text{C}$  (833 K);  $\text{CsSb}$ ,  $T_{\text{пл}} = 586^\circ\text{C}$  (859 K);  $\text{Cs}_3\text{Sb}_7$ ,  $T_{\text{пл}} = 493^\circ\text{C}$  (766 K). Соединения –  $\text{Cs}_2\text{Sb}$  и  $\text{CsSb}_2$  плавятся с разложением. Такой же набор соединений в системе цезий-сурьма приводится в обзоре Шлезингера

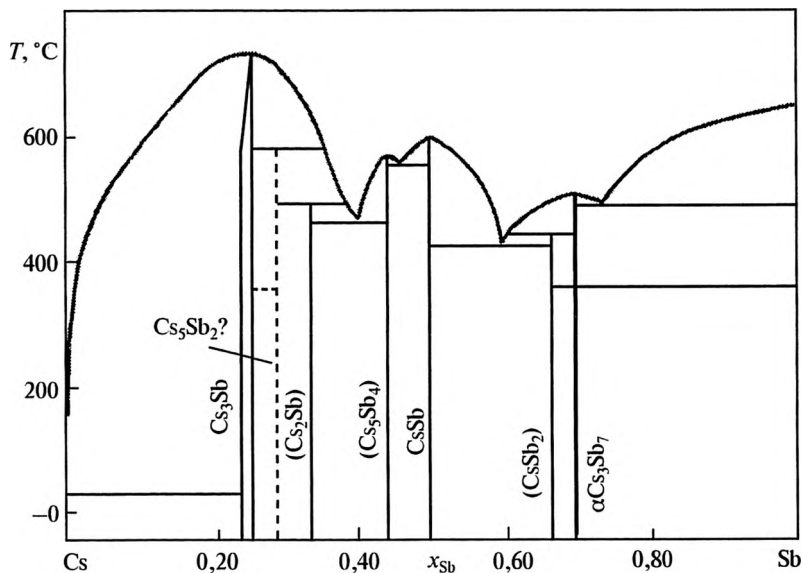


Рис. 6.2. Фазовая диаграмма системы цезий-сурьма

[5], наиболее поздней публикации (2013 г.), касающейся фазовой диаграммы этой системы (рис. 6.2).

## **6.2. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в твёрдом состоянии в системе рубидий-сурьма**

Термодинамические свойства твёрдых фаз изучены только в работе Воронина с соавторами [2, 8]. Давление насыщенного пара рубидия измерялось над твёрдыми сплавами системы Rb-Sb в различных фазовых областях методом эффузии при помощи детектора с поверхностной ионизацией. Экспериментальная установка подробно описана и схематически представлена в работе [8]. Принималось, что все соединения, образующиеся в системе Rb-Sb, не обладают видимой областью гомогенности. Измерения показали, что соединения  $\text{Rb}_5\text{Sb}_2$ , вероятно не существует. Сомнительность его существования отмечалось и в других работах. В остальном установленные фазовые области соответствовали диаграмме состояния, полученной в работе [6]. Давление насыщенного пара рубидия измерялось в широком интервале составов при различных температурах.

Установлено наличие следующих двухфазных областей:

I. Жидкий раствор сурьмы в рубидии – соединение  $\text{Rb}_3\text{Sb}$ ,

II. Соединение  $\text{Rb}_3\text{Sb} - \text{Rb}_5\text{Sb}_4$ ,

III. Соединение  $\text{Rb}_5\text{Sb}_4 - \text{RbSb}$ ,

IV. Соединение  $\text{RbSb} - \text{RbSb}_2$ ,

V. Соединение  $\text{RbSb}_2 - \text{Rb}_3\text{Sb}_7$ ,

VI. Равновесие  $\text{Rb}_3\text{Sb}_7$  с чистой сурьмой.

Для каждой из фазовых областей в работе [2] приводится зависимость вида  $\lg P = A - B \cdot T^{-1}$  с указанием погрешности коэффициентов A и B, а также интервала температур. При расчёте давления пара рубидия принималось, что весь рубидий присутствует в паре как моноатомный. Количество двухатомных молекул рубидия при температурах эксперимента пренебрежимо мало. В работе [2] приводятся следующие термодинамические функции для соединений рубидия с сурьмой: энтальпия образования и изменения энтропии при 600 К (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Термодинамические свойства соединений в системе Rb-Sb при 600 К [2]

Соединение	$x_{\text{Sb}}$	$\Delta H_{600}^{\circ}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{600}^{\circ}$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>
$\frac{1}{4} \text{Rb}_3\text{Sb}$	0.250	$-45.6 \pm 1.3$	$-19.7 \pm 2.5$
$\frac{1}{9} \text{Rb}_5\text{Sb}_4$	0.444	$-51.5 \pm 2.5$	$-18.2 \pm 3.8$
$\frac{1}{2} \text{RbSb}$	0.500	$-51.9 \pm 2.5$	$-19.2 \pm 3.8$
$\frac{1}{3} \text{RbSb}_2$	0.667	$-35.1 \pm 2.5$	$-11.3 \pm 3.8$
$\frac{1}{10} \text{Rb}_3\text{Sb}_7$	0.700	$-32.2 \pm 2.5$	$-10.5 \pm 3.8$

На рис. 6.3 приведена зависимость энергии Гиббса системы Rb-Sb от состава по данным работы [2]. В табл. 6.2 указаны стандартная энтальпия образования и стандартная энтропия соединений рубидия с сурьмой, рассчитанные в работе [8] на основании экспериментальных данных, приведённых в табл. 6.1.

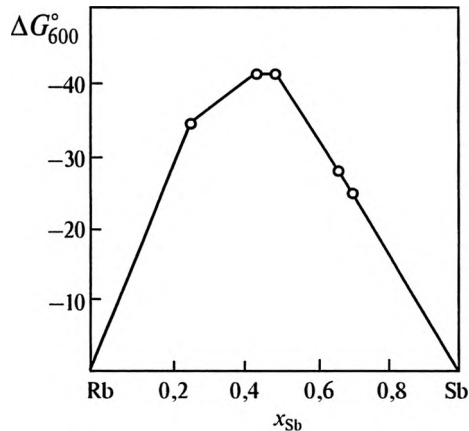


Рис. 6.3. Зависимость энергии Гиббса образования сплавов системы рубидий-сурьма от состава при 600 К по данным работы [2].  $\Delta G_{600}^{\circ}$  в кДж · моль<sup>-1</sup> сплава  $\text{Rb}_{1-x}\text{Sb}_x$

Таблица 6.2

**Стандартные термодинамические функции соединений рубидия с сурьмой [8]**

Соединение	$x_{\text{Sb}}$	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^{\circ}$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>
$\frac{1}{4} \text{Rb}_3\text{Sb}$	0.250	$-43.9 \pm 2.1$	$54.0 \pm 7.9$
$\frac{1}{9} \text{Rb}_5\text{Sb}_4$	0.444	$-50.2 \pm 3.8$	$47.7 \pm 8.4$
$\frac{1}{2} \text{RbSb}$	0.500	$-50.6 \pm 3.8$	$45.2 \pm 8.4$
$\frac{1}{3} \text{RbSb}_2$	0.667	$-33.9 \pm 3.8$	$46.9 \pm 7.9$
$\frac{1}{10} \text{Rb}_3\text{Sb}_7$	0.700	$-31.4 \pm 3.8$	$46.4 \pm 7.9$

Стандартные состояния – кристаллические рубидий и сурьма. При расчёте стандартных величин принято, что во всём интервале температур, от 298 до 600 К теплоёмкость соединения аддитивно складывается из теплоёмкостей чистых компонентов,  $\Delta C_p = 0$ .

Более подробно расчёты величин  $\Delta H_T$  и  $\Delta G_T$  в широком интервале температур для всех пяти соединений рубидия с сурьмой на основании данных Воронина с соавторами [2] выполнены в работе [5] (298.15–900 К).

### **6.3. Термодинамические свойства твёрдых фаз и жидких сплавов в системе цезий-сурьма**

*Термодинамические свойства твёрдых фаз.* Наиболее обстоятельное исследование термодинамических свойств интерметаллических соединений системы цезий-сурьма выполнили Воронин с соавторами [9] методом измерения давления насыщенного пара цезия в равновесии с твёрдыми сплавами системы Cs-Sb различного состава. В работе использовалась ячейка Кнудсена. Проведено шесть серий опытов, по несколько опытов в каждой серии. Зависимость давления насыщенного пара цезия над сплавами с сурьмой от обратной температуры приведена на рис. 6.4. В работе приведены также численные зависимости  $\lg p = f(T^{-1})$  для изученных фазовых областей с указанием температурного интервала исследований ( $p$ , атм):

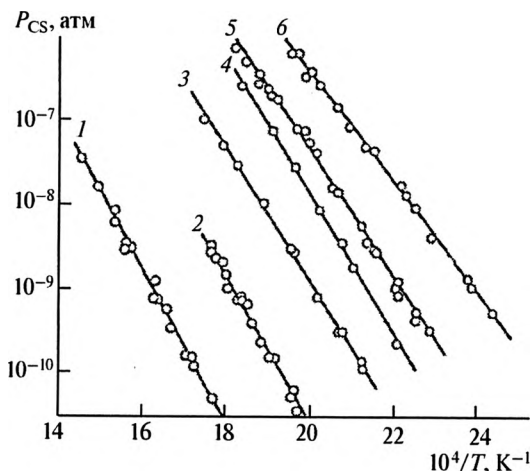


Рис. 6.4. Давление пара цезия над сплавами с сурьмой: 1 –  $\text{Cs}_3\text{Sb}_7$ , 2 –  $\text{CsSb}_2$ , 3 –  $\text{CsSb}$ , 4 –  $\text{Cs}_5\text{Sb}_4$ , 5 –  $\text{Cs}_2\text{Sb}$ , 6 –  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  (экспериментальные точки получены в разных опытах). По данным работы [9]

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Cs}} (\text{Cs}_3\text{Sb} + \text{Cs}_2\text{Sb}) &= (6.34 \pm 0.19) - (6395 \pm 70)/T, 411-515 \text{ K}, \\ \lg p_{\text{Cs}} (\text{Cs}_2\text{Sb} + \text{Cs}_5\text{Sb}_4) &= (7.45 \pm 0.24) - (7408 \pm 95)/T, 438-551 \text{ K}, \\ \lg p_{\text{Cs}} (\text{Cs}_5\text{Sb}_4 + \text{CsSb}) &= (8.19 \pm 0.18) - (8060 \pm 70)/T, 453-546 \text{ K}, \\ \lg p_{\text{Cs}} (\text{CsSb} + \text{CsSb}_2) &= (6.57 \pm 0.23) - (7730 \pm 93)/T, 470-574 \text{ K}, \\ \lg p_{\text{Cs}} (\text{CsSb}_2 + \text{Cs}_3\text{Sb}_7) &= (7.14 \pm 0.42) - (8860 \pm 54)/T, 506-567 \text{ K}, \\ \lg p_{\text{Cs}} (\text{Cs}_3\text{Sb}_7 + \text{Sb(кр.)}) &= (6.34 \pm 0.19) - (6395 \pm 70)/T, 411-515 \text{ K}. \end{aligned}$$

Позднее, при более высоких температурах и парциальном давлении цезия (до  $1 \cdot 10^4$  Па) измерения в широком интервале составов сплавов системы Cs-Sb проводились в работе [10], результаты представлены графически и в виде зависимостей  $\lg p = f(T^{-1})$ . Каких-либо термодинамических расчётов в работе [10] не приводилось. Авторами [10] отмечается, что полученные ими результаты по зависимости парциального давления цезия над антимонидами цезия от состава сплава в предположении, что парциальное давление паров сурьмы пренебрежимо мало, удовлетворительно согласуются с данными работы [9] при экстраполяции их на более

высокие температуры. В работе [10] молекулярный состав пара даже при температурах выше 700 К не изучался, и каких-либо термодинамических расчётов не производилось.

Соединения цезия с элементами V группы периодической системы (сурьмой, висмутом) находят применение в термоэмиссионных преобразователях энергии в качестве источника паров рабочего тела. Поэтому измерения давления насыщенного пара цезия представляют особый интерес. В работе [11] измерялось давление пара цезия над соединением  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  в интервале температур 25–80 °С. Мерой давления паров цезия служила в эксперименте величина ионного тока. Из полученных данных рассчитывалась энтальпия образования  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  в изученном интервале температур. Она указывается равной  $-122.7 \pm 7.4$  кДж · моль<sup>-1</sup>. Однако иметь точный состав соединения  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  практически невозможно, поэтому нельзя судить о том, к какой фазовой области относятся измерения.

В работе [12] также не контролировался состав твёрдой фазы, измерялось давление пара над фотокатодами, состав которых считали соответствующим стехиометрическому для соединения  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ . Данные работы [13] также не представляются достаточно надёжными.

В табл. 6.3 приводятся термодинамические характеристики антимоидов цезия по данным работы [8].

Таблица 6.3

**Термодинамические свойства соединений в системе Cs-Sb при 540 К**

Соединение	$x_{\text{Sb}}$	$\Delta H_{540}^{\circ}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{540}^{\circ}$ , Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>
$1/4 \text{ Cs}_3\text{Sb}$	0.250	$-51.0 \pm 1.7$	$-37.2 \pm 3.8$
$1/3 \text{ Cs}_2\text{Sb}$	0.333	$-52.3 \pm 1.7$	$-35.6 \pm 3.8$
$1/9 \text{ Cs}_3\text{Sb}_4$	0.444	$-47.9 \pm 1.3$	$-26.4 \pm 3.3$
$1/2 \text{ CsSb}$	0.500	$-43.1 \pm 1.3$	$-20.1 \pm 3.3$
$1/3 \text{ CsSb}_2$	0.667	$-32.6 \pm 0.8$	$-10.9 \pm 2.5$
$1/10 \text{ Cs}_3\text{Sb}_7$	0.700	$-29.3 \pm 0.8$	$-8.4 \pm 2.1$



В обзоре Шлезингера [5] отмечается, что для расчёта стандартных термодинамических характеристик соединений в системе Cs-Sb пригодны только данные Воронина с соавторами [9]. В табл. 6.4 приведены стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса образования антимонидов цезия (без указания погрешности) из обзора [5]. Там же имеются значения  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta G_T^\circ$  для более высоких температур, но мы их не воспроизводим. Данные об  $\Delta H_{298}^\circ$ , приводимые в других работах [11, 12] резко различаются и, вероятно, ошибочны.

Таблица 6.4

**Стандартные термодинамические функции соединений  
цезия с сурьмой по данным [5, 9]**

Соединение	$x_{\text{Sb}}$	$\Delta H_{298}^\circ$	$\Delta G_{298}^\circ$
		кДж · моль <sup>-1</sup>	
$1/4 \text{ Cs}_3\text{Sb}$	0.250	-49.5	-40.0
$1/3 \text{ Cs}_2\text{Sb}$	0.333	-51.0	-41.7
$1/9 \text{ Cs}_5\text{Sb}_4$	0.444	-45.8	-39.4
$1/2 \text{ CsSb}$	0.500	-42.0	-37.0
$1/3 \text{ CsSb}_2$	0.667	-32.0	-29.3
$1/10 \text{ Cs}_3\text{Sb}_7$	0.700	-28.7	-26.8

Масс-спектрометрические исследования паровой фазы над соединениями системы цезий-сурьма выполнены в работах [14, 15].

*Термодинамические свойства жидких сплавов.* Некоторые очень ограниченные сведения о термодинамических характеристиках жидких сплавов системы Cs-Sb ( $H_T - H_{298}$ ,  $C_p$ ,  $\Delta H_T^\circ$ ) имеются в работе Соммера с соавторами [16]. Энтальпия плавления соединения  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  указывается равной  $42.0 \pm 0.8$  кДж · моль<sup>-1</sup> (drop calorimetry).

### Список литературы к главе 6

1. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilib. 1997. V. 18, N 4. P. 390-393.
2. Воронин Г.Ф., Шыу Н.Т., Герасимов Я.И. // Ж. физ. химии. 1969. Т. 43, № 2. С. 474-477.
3. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справ. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. В 3 т. Т. 3, кн. 1. М.: Машиностроение, 1999. 830 с.
5. Schlesinger M.E. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 8066-8092.
6. Dorn F.W., Klemm W. // Z. anorg. allg. Chem. 1961. Bd. 309, N 3-4. S. 189-203.
7. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilib. 1997. V. 18, N 4. P. 382-386.
8. Gerassimov Ya.I., Voronin G.F., Shiu N.T. // J. Chem. Thermod. 1969. V. 1, N 5. P. 425-434.
9. Воронин Г.Ф., Горшкова Т.И., Герасимов Я.И., Шефов А.С. // Ж. физ. химии. 1972. Т. 46, № 9. С. 2238-2241.
10. Каландаришвили А.Г., Кашия В.Г., Кадария М.А. // Теплофиз. выс. темпер. 1986. Т. 24, № 4. С. 809-811.
11. Лагузов В.П., Юхвидин Я.А. // Ж. физ. химии. 1970. Т. 44, № 7. С. 1827 (Деп. в ВИНТИ № 1679-700).
12. Kansky E., Jeric S. // Vacuum. 1960. V. 10. P. 240-244.
13. Migake K. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 1132-1136.
14. Busse B., Weil K.G. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1982. Bd. 86. S. 93-97.
15. Scheuring T., Weil K.G. // Surface Sci. 1985. V. 156. P. 457-464.
16. Sommer F., Eschenweck D., Predel B., Schmutzler R.W. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1980. Bd. 84, N 12. S. 1236-1239.

## ГЛАВА 7

### ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ СУРЬМЫ И ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

В последние годы вновь возник интерес к жидкометаллическим аккумуляторам с расплавленным электролитом, литиевым или натриевым отрицательным электродом (анодом) и сплавом, содержащим свинец, висмут, сурьму или другие металлы в качестве положительного электрода (катода). Об этом свидетельствует, наряду с экспериментальными исследованиями, большой обзор «Liquid Metal Batteries: Past, Present and Future» (Massachusetts Institute of Technology, USA) [1]. Из общего числа 190 ссылок, 16 относится к работам, выполненным на кафедре физической химии Ленинградского (Санкт-Петербургского) политехнического института (университета). При этом авторы ссылались только на работы, опубликованные в Журнале прикладной химии (Russ. J. Applied Chem.). В данной главе суммированы сведения о термодинамических свойствах или процессах сплавообразования для жидкометаллических систем, включающих сурьму и какой-либо щелочной металл. Ранее подобного рода сводок нигде не публиковалось.

*Система литий-индий-сурьма.* В работе [2] система изучалась методом ЭДС при одной температуре — 400 °С. Электролитом служила расплавленная эвтектическая смесь LiCl-KCl. Система изучалась по 14 разрезам с постоянным соотношением молярных долей индия и сурьмы. Содержание лития в сплавах изменялось кулонометрическим методом. Содержание индия в исходных сплавах с сурьмой лежало в пределах  $0.06 \leq x_{\text{In}} \leq 0.880$ . Электродом сравнения и источником лития служили двухфазные системы LiAl+Al. Авторами установлено образование двух соединений:  $\text{Li}_3\text{InSb}_2$  и  $\text{Li}_6\text{InSb}_3$  на разрезе InSb-Li<sub>3</sub>Sb. Оба соединения обладают определёнными областями гомогенности, в пределах которых активность лития изменяется. В области образования соединения  $\text{Li}_3\text{InSb}_2$  активность лития изменяется в интервале от  $6.6 \cdot 10^{-8}$  до

$3.6 \cdot 10^{-7}$ , для соединения  $\text{Li}_6\text{InSb}_3$  активность лития изменяется от  $9.3 \cdot 10^{-7}$  до  $1.1 \cdot 10^{-5}$ . Каких-либо других цифровых данных о термодинамических свойствах системы  $\text{Li-In-Sb}$  в работе [2] не содержится.

*Система литий-свинец-сурьма.* Сведения о применении сплавов системы  $\text{Li-Pb-Sb}$  в жидкометаллическом аккумуляторе содержатся в обзоре [1], работе [3], воспроизводятся в монографии [4]. Результаты экспериментального исследования приведены в работе [3]: графически представлены зависимости ЭДС цепи  $\text{Li} - (\text{Li}, \text{Pb}, \text{Sb})_{\text{сплав}}$  от отношения  $\text{Li}/(x_{\text{Li}} + x_{\text{Pb}} + x_{\text{Sb}})$  при различных соотношениях между  $x_{\text{Pb}}$  и  $x_{\text{Sb}}$  при  $450^\circ\text{C}$ . Электролитом служила расплавленная смесь  $\text{LiF-LiCl-LiI}$  (20:50:30 мол. %). Соотношение компонентов в исходной металлической фазе (сплав  $\text{Pb-Sb}$ ) было следующим ( $x_{\text{Pb}}:x_{\text{Sb}}$ ): 0.50:0.50; 0.60:0.40; 0.70:0.30; 0.82:0.18 (эвтектическая смесь).

*Система литий-висмут-сурьма.* В работе [5] методом снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме с записью кривых выключения [6] изучены процессы сплавообразования при выделении лития из расплавленного хлорида лития при  $650^\circ\text{C}$  на жидких катодах системы висмут-сурьма. Сплавы системы  $\text{Bi-Sb}$  различного состава ( $x_{\text{Sb}}$ : 0, 0.10, 0.20, 0.40,

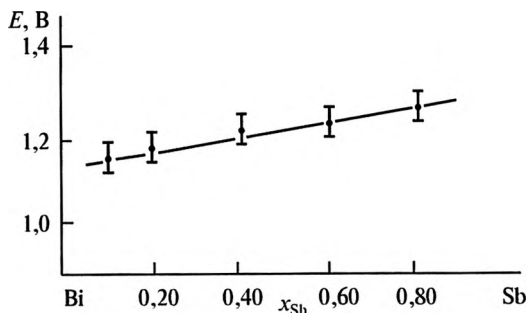


Рис. 7.1. Величина потенциала жидкого сплава  $\text{Bi-Sb}$  ( $E$ , В относительно лития) различного состава при выделении на нём лития из расплавленного хлорида лития ( $650^\circ\text{C}$ ,  $i = 1000 \text{ А} \times \text{м}^{-2}$ )

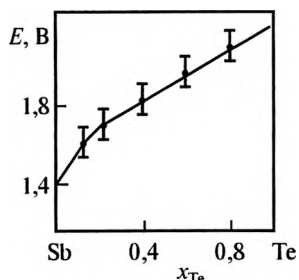


Рис. 7.2. Величина потенциала жидкого сплава Sb-Te ( $E$ , В относительно лития) различного состава при выделении на нём лития из расплавленного хлорида лития ( $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $i = 1000\text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ )

различного состава ( $x_{Te}$ : 0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.806 1.00) [5]. Зависимость  $E = f(x_{Te})$  приведена на рис. 7.2. Цифровые данные, характеризующие процесс сплавообразования, при плотности тока  $1000\text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$  ( $0.1\text{ A}\cdot\text{см}^{-2}$ ) приведены в табл. 7.2, аналогичной табл. 7.1.

0.60, 0.80) готовили прямым сплавлением высокочистых висмута и сурьмы (Би00, Су000) под слоем расплава LiCl. При фиксированной плотности тока отмечается практически линейная зависимость потенциала электрода от состава исходного сплава Bi-Sb (рис. 7.1). Результаты опытов представлены в табл. 7.1.

*Система литий-сурьма-теллур.* С помощью аналогичного метода при температуре  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  изучен процесс сплавообразования при выделении лития из расплавленного хлорида лития на жидком катоде, представляющем собой сплавы системы сурьма-теллур

Таблица 7.1

**Коэффициенты уравнения  $E = a \lg i + b$  для процесса выделения лития из расплавленного LiCl ( $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на жидких катодах Bi-Sb различного состава ( $E$  – потенциал относительно лития, В,  $i$  – плотность тока,  $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$ )**

$x_{Sb}$	Число измерений	$a$	$b$	Коэффициент корреляции	$E$ при $1000\text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$
0	42	$-0.260 \pm 0.004$	$1.924 \pm 0.013$	0.996	$1.14 \pm 0.02$
0.10	75	$-0.235 \pm 0.007$	$1.853 \pm 0.024$	0.972	$1.15 \pm 0.04$
0.20	40	$-0.260 \pm 0.002$	$1.958 \pm 0.009$	0.999	$1.18 \pm 0.02$
0.40	40	$-0.254 \pm 0.003$	$1.970 \pm 0.012$	0.997	$1.21 \pm 0.02$
0.60	39	$-0.250 \pm 0.006$	$1.980 \pm 0.020$	0.991	$1.23 \pm 0.04$
0.80	38	$-0.250 \pm 0.005$	$2.014 \pm 0.017$	0.994	$1.26 \pm 0.03$

Таблица 7.2

Коэффициенты уравнения  $E = a \lg i + b$  для процесса выделения лития из расплавленного LiCl (650 °C) на жидких катодах Sb-Te различного состава (обозначения те же, что и в табл. 7.1)

$x_{Sb}$	Число измерений	$a$	$b$	Коэффициент корреляции	$E$ при 1000 А · м <sup>-2</sup>
0	96	-0.229±0.004	1.916±0.017	0.988	1.23±0.02
0.10	23	-0.088±0.002	1.891±0.005	0.997	1.63±0.01
0.20	43	-0.113±0.003	2.021±0.010	0.988	1.68±0.02
0.40	35	-0.182±0.004	2.364±0.014	0.992	1.82±0.03
0.60	34	-0.203±0.006	2.546±0.021	0.986	1.94±0.04
0.80	42	-0.183±0.003	2.573±0.012	0.993	2.02±0.02
1.00	35	-0.216±0.004	2.776±0.016	0.993	2.13±0.03

*Система натрий-свинец-сурьма.* Термодинамические свойства системы Na-Pb-Sb изучены методом ЭДС с применением тугоплавкого стекла марки «пирекс» в интервале температур 500–600 °C по разрезам с постоянным отношением ( $x_{Pb} : x_{Sb}$ ), равным 3:1, 1:1 и 1:3 в интервале составов  $0.1 \leq x_{Na} \leq 0.5$  [7, 8]. Техника эксперимента подробно описана в работе [7] и в монографии [9].

Учитывая технологическую направленность работы, содержание натрия в двойных и тройных системах ограничивалось 50 мол. % ( $x_{Na} \leq 0.5$ ). С учётом относительно высокой температуры плавления сурьмы (630.5 °C) результаты исследования тройной системы представлены при 900 К.

Термодинамические свойства жидких сплавов системы натрий-свинец изучались неоднократно, преимущественно методом ЭДС с применением твёрдых электролитов с проводимостью по ионам натрия (стекла, содержащие Na<sub>2</sub>O, полиалюминаты на-

трия:  $\beta$ -глинозём,  $\beta''$ -глинозём). Природа и характеристики электролитов рассмотрены в монографии [9].

Впервые подробно термодинамические свойства жидких сплавов натрия со свинцом были изучены в работе [10]. Все последующие исследования, различаясь в методическом отношении, приводили к достаточно хорошо согласующимся результатам. В системе Na-Pb наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. Теоретический анализ концентрационной зависимости термодинамических функций в жидких сплавах натрия со свинцом содержится в работе [11]. Измеренные величины ЭДС цепей  $(-)\text{Na} | \text{Na}^+ | \text{Na}, \text{Pb} (+)$  при близких температурах сопоставлены в табл. 7.3.

Согласие между приводимыми результатами достаточно хорошее. Термодинамические свойства жидких сплавов системы натрий-свинец изучали и другие авторы, в частности Сабунги с соавт. [14], но в их статье не приводятся цифровых значений ЭДС. Сравнение величин энтальпии смешения системы натрий-свинец, считая величину  $\Delta H$ , не зависящей от температуры, приводит к близким результатам (табл. 7.4).

Таблица 7.3

**Величины ЭДС цепи  $(-)\text{Na} | \text{Na}^+ | \text{Na}, \text{Pb} (+)$  по данным различных исследований**

$x_{\text{Na}}$	ЭДС цепи $E$ , В			
	698 К [10]	698 К [9]	673 К [12]	683 К [13]
0.10	0.476	0.471	0.465	0.465
0.20	0.407	0.403	0.396	0.394
0.30	0.337	0.342	0.328	0.331
0.40	0.266	0.268	0.266	0.266
0.50	0.197	0.197	0.198	0.197

Таблица 7.4

**Энтальпия смешения жидких сплавов системы  
натрий-свинец по данным различных авторов**

$x_{\text{Na}}$	$\Delta H$ , кДж · моль <sup>-1</sup> , по данным		
	[9]	[12]	[15]
0.20	-8.53	-7.98	-7.72
0.40	-15.44	-15.06	-14.21
0.60	-18.20	-17.63	-17.18
0.80	-13.85	-13.99	-13.64

По результатам теоретического анализа минимальное значение энтальпии смешения в рассматриваемом интервале температур составляет  $-18.02$  кДж · моль<sup>-1</sup> при  $x_{\text{Na}} = 0.6$  [11]. Значения основных термодинамических характеристик жидких сплавов системы Na-Pb при 900 К, использованные при расчёте термодинамических свойств тройной системы на основании данных о двойных системах, приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

**Термодинамические свойства жидких сплавов системы  
натрий-свинец при 900 К по данным работы [9]**

$x_{\text{Na}}$	$E$ , В	$a_{\text{Na}}$	$\gamma_{\text{Na}}$	$\Delta G$	$\Delta G^{\text{изб}}$
				кДж · моль <sup>-1</sup>	
0.10	0.474	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	-5.43	-3.00
0.20	0.405	$5.39 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-2}$	-9.44	-5.70
0.30	0.333	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$4.57 \cdot 10^{-2}$	-12.6	-8.04
0.40	0.261	$3.46 \cdot 10^{-2}$	$8.63 \cdot 10^{-2}$	-14.8	-9.77
0.50	0.189	$8.74 \cdot 10^{-2}$	0.175	-15.9	-10.7

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Na-Sb приводятся в табличном виде по данным работы [9] в главе 4 (табл. 4.1). Здесь мы их не рассматриваем.



Система свинец-сурьма относится к числу эвтектических ( $T_{\text{эвт}} = 525 \text{ K}$ ,  $x_{\text{эвт}} = 0.175$ ). Термодинамические свойства системы изучались неоднократно методом ЭДС с расплавленными и твёрдыми электролитами [16]. К числу последних исследований этой системы относятся работы [17, 18]. При выполнении расчётов использовались оптимизированные значения  $\Delta G^{\text{изб}}$  системы Pb-Sb при 900 K.

Результаты экспериментального исследования трехкомпонентной системы, которую удобнее записать следующим образом: Pb(1)-Na(2)-Sb(3) и рассчитанные на их основании термодинамические функции приведены в табл. 7.6. Интегральная молярная избыточная энергия Гиббса  $\Delta G^{\text{изб}}$  рассчитывалась вдоль разрезов концентрационного треугольника с постоянным отношением  $x_1:x_3$  по уравнению:

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1-x_2) \left[ \int_0^{x_2} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} dx_2 + \Delta G_{x_2=0}^{\text{изб}} \right]_{x_1:x_3}.$$

Величина  $\Delta G_{x_2=0}^{\text{изб}}$  в этом уравнении представляет собой  $\Delta G^{\text{изб}}$  двойной системы Pb-Sb (система 1-3). Для выполнения расчётов оптимизированные значения  $\Delta G^{\text{изб}}$  системы описывались полиномом Редлиха-Кистера [19, 20]:

$$Q = \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{RT} = x_{\text{Sb}} (1-x_{\text{Sb}}) \left[ b + c(2x_{\text{Sb}} - 1) + d(2x_{\text{Sb}} - 1)^2 \right].$$

Таблица 7.6

Термодинамические свойства жидких сплавов системы  
свинец-натрий-сурьма при 900 K

$x_{\text{Pb}}:x_{\text{Sb}}$	$x_{\text{Na}}$	$E, \text{ В}$	$\Delta G_{\text{Na}},$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$a_{\text{Na}}$	$\gamma_{\text{Na}}$	$\Delta G_{\text{Na}}^{\text{изб}}$	$\Delta G^{\text{изб}}$
						кДж · моль <sup>-1</sup>	
3:1	0.10	0.627	-60.51	$3.07 \cdot 10^{-4}$	$3.07 \cdot 10^{-3}$	-43.28	-4.91
	0.20	0.545	-52.59	$8.86 \cdot 10^{-4}$	$4.43 \cdot 10^{-3}$	-40.55	-9.00
	0.30	0.489	-47.19	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$6.07 \cdot 10^{-3}$	-38.20	-13.67

$x_{\text{Pb}}:x_{\text{Sb}}$	$x_{\text{Na}}$	$E, \text{ В}$	$\Delta G_{\text{Na}},$ кДж · моль <sup>-1</sup>	$a_{\text{Na}}$	$\gamma_{\text{Na}}$	$\Delta G_{\text{Na}}^{\text{изб}}$	$\Delta G^{\text{изб}}$
						кДж · моль <sup>-1</sup>	
1:1	0.40	0.425	-41.01	$4.17 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	-34.15	-15.75
	0.50	0.320	-30.88	$1.61 \cdot 10^{-2}$	$3.22 \cdot 10^{-2}$	-25.71	-17.50
	0.10	0.708	-68.32	$7.40 \cdot 10^{-5}$	$7.40 \cdot 10^{-4}$	-53.94	-6.09
	0.20	0.631	-60.89	$2.92 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$	-48.86	-11.09
	0.30	0.578	-55.78	$5.79 \cdot 10^{-4}$	$1.93 \cdot 10^{-3}$	-46.77	-15.59
	0.40	0.518	-49.99	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$3.13 \cdot 10^{-3}$	-43.15	-19.76
1:3	0.50	0.452	-43.62	$2.94 \cdot 10^{-3}$	$5.88 \cdot 10^{-3}$	-38.43	-23.30
	0.10	0.788	-76.04	$3.86 \cdot 10^{-5}$	$3.86 \cdot 10^{-4}$	-58.81	-6.22
	0.20	0.724	-59.87	$8.80 \cdot 10^{-5}$	$4.40 \cdot 10^{-4}$	-57.83	-12.33
	0.30	0.666	-64.27	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$6.20 \cdot 10^{-4}$	-55.26	-17.96
	0.40	0.594	-57.32	$4.71 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	-50.46	-24.48
	0.50	0.518	-49.99	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	-44.80	-28.38

При 900 К для полинома, описывающего систему Pb-Sb, получены следующие величины коэффициентов приведённого выше уравнения:  $b = -0.24962$ ,  $c = 0.001013$ ,  $d = -0.00084$ , коэффициент корреляции 0.9999. Для выполнения расчётов с помощью уравнения (1) необходимы значения  $\Delta G^{\text{изб}}$  системы Pb-Sb при молярной доле свинца 0.75, 0.50, 0.25. Значения Q-функции и  $\Delta G^{\text{изб}}$  при этих составах приведены в табл. 7.7.

Таблица 7.7

Значения Q-функции и  $\Delta G^{\text{изб}}$  при 900 К для жидких сплавов системы свинец-сурьма

Состав		$Q$	$\Delta G^{\text{изб}},$ кДж · моль <sup>-1</sup>
$x_{\text{Pb}}$	$x_{\text{Sb}}$		
0.75	0.25	-0.04694	-0.351
0.50	0.50	-0.06241	-0.467
0.25	0.75	-0.04368	-0.327

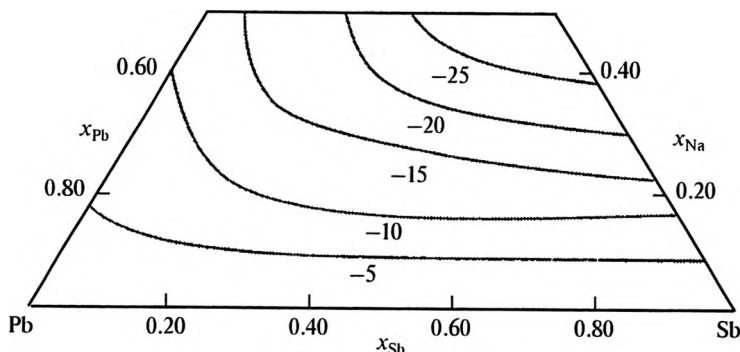


Рис. 7.3. Линии равных значений (изолинии) интегральной молярной избыточной энергии Гиббса ( $\Delta G^{\text{изб}}$ , кДж $\times$ моль $^{-1}$ ) жидких сплавов системы свинец-натрий-сурьма при 900 К

Рассчитанные с помощью приведённых уравнений величины  $\Delta G^{\text{изб}}$  тройной системы включены в табл. 7.6. Построенные на основании значений  $\Delta G^{\text{изб}}$  линии равных величин интегральной молярной избыточной энергии Гиббса приведены на рис. 7.3.

Начиная со второй половины прошлого века, получили довольно широкое распространение геометрические модели для расчёта термодинамических свойств трёхкомпонентных и более сложных жидких металлических систем на основании данных о граничных двойных системах [19, 20]. Эти модели постоянно усложняются [21]. Появление расчётных моделей связано с тем, что экспериментальное определение термодинамических свойств трёх-, четырёх-, пятикомпонентных металлических систем связано с большими затратами труда и не для всех систем может быть подобран достаточно надёжный метод исследования. В основе всех моделей лежит предпосылка о доминирующем вкладе парных взаимодействий в величину интегрального термодинамического свойства тройной или более сложной жидкой металлической системы. Парные взаимодействия ведут к образованию ассоциатов, кластеров, группировок, вызывающих отклонения двойных систем от идеального поведения. Однако взаимодействие разно-

родных ассоциатов между собой геометрическими моделями не принимается во внимание. В тех случаях, когда в двух граничных системах наблюдается интенсивное взаимодействие компонентов, а одна из систем близка к идеальной или регулярной, применяются весьма простые геометрические модели Бонье, Тупа, ХиллERTA [19]. Расчётные выражения имеют вид

$$\Delta G^{\text{нзб}} = \left[ \frac{x_1}{1-x_2} \Delta G_{12}^{\text{нзб}} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta G_{23}^{\text{нзб}} \right]_{x_2} + (1-x_2) \left[ \Delta G_{13}^{\text{нзб}} \right]_{x_1/x_3},$$

$$\Delta G^{\text{нзб}} = \left[ \frac{x_1}{1-x_2} \Delta G_{12}^{\text{нзб}} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta G_{23}^{\text{нзб}} \right]_{x_2} + (1-x_2)^2 \left[ \Delta G_{13}^{\text{нзб}} \right]_{x_1/x_3},$$

$$\Delta G^{\text{нзб}} = \left[ \frac{x_1}{1-x_2} \Delta G_{12}^{\text{нзб}} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta G_{23}^{\text{нзб}} \right]_{x_2} + \frac{4x_1x_3}{(2x_1+x_2)(2x_3+x_2)} \left[ \Delta G_{13}^{\text{нзб}} \right]_{x_3+x_2/2}.$$

Соответствующие графические построения приведены на рис. 7.4. Для первых двух уравнений графическое построение одинаково (рис. 7.4, а), для третьего из уравнений – рис. 7.4, б. Все три

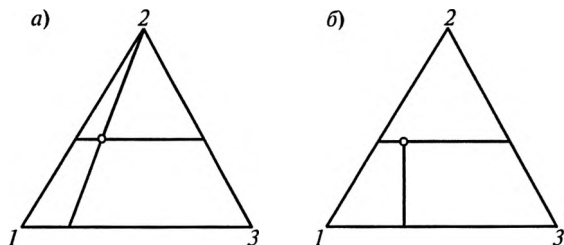


Рис. 7.4. Графические построения для расчёта термодинамических свойств тройной системы на основании данных о двойных системах (пояснения в тексте)

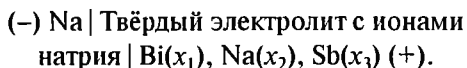
уравнения различаются только вторым членом в правой части уравнений, который учитывает вклад двойной системы 1-3 в величину  $\Delta G_{13}^{13б}$  тройной системы. Поскольку величина  $\Delta G_{13}^{13б}$  двойной системы Pb-Sb очень мала, результаты расчётов по всем трём уравнениям практически не различаются. Цифровые значения приведены в работе [8].

Средние отклонения расчётной величины  $\Delta G^{13б}$  от вычисленной на основании экспериментальных данных составляют для разреза  $x_{Pb}:x_{Sb} = 3:1$  12.6 %, для разреза 1:1 10.1 %, для разреза 1:3 7.6 %. Все отклонения одного знака и свидетельствуют о том, что реальное взаимодействие компонентов тройной системы более интенсивно, чем следует из аддитивного сложения величин  $\Delta G^{13б}$  граничных двойных систем. Фазовая диаграмма системы Pb-Na-Sb не известна. Однако согласно недавно изученной фазовой диаграмме системы Sn-Na-Sb, близкой по структуре к системе Pb-Na-Sb, в ней установлено образование сложных соединений с участием всех трёх компонентов [22]. Наличие таких соединений в твёрдой фазе может служить предпосылкой к образованию трёхкомпонентных ассоциатов в жидкой фазе.

В таком случае применение простейших геометрических моделей, учитывающих только парные взаимодействия в граничных системах, даёт лишь приближённые результаты.

*Система натрий-висмут-сурьма.* Жидкие сплавы систем натрий-висмут и натрий-сурьма характеризуются интенсивным взаимодействием между компонентами, в то время как система висмут – сурьма в жидком состоянии по своему поведению близка к идеальной. Это делает систему Bi-Na-Sb удобным объектом для проверки надёжности применения различных методов оценки термодинамических свойств тройной системы по данным о граничных двойных системах. Сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов системы Bi-Na-Sb представляют также интерес в связи с подбором электродных материалов для жидкометаллических аккумуляторов [1] и для процессов интерметаллидного рафинирования свинца [16, 23, 24].

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Na-Bi-Sb изучались методом ЭДС по разрезам с постоянным отношением молярных долей висмута и сурьмы, равным 3:1, 1:1 и 1:3 [25]. Измеряли ЭДС цепи:



В качестве твёрдого электролита служило боросиликатное стекло, содержащее 6 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  (стекло № 46, «молибденовое»). Измерения проводили при температуре 577 °С (850 К), содержание натрия в сплаве изменяли в пределах от  $x_2 = 0.05$  до от  $x_2 = 0.25$ . При температуре исследования сплавы всех составов были жидкими. Методы приготовления сплавов и проведения экспериментов не отличались от ранее описанных [9]. Полученные значения ЭДС и рассчитанные на их основе величины парциальных молярных энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса для натрия приведены в табл. 7.8.

Таблица 7.8

Величины ЭДС  $E$ , парциальных молярных энергии Гиббса  $\Delta G_2$  и избыточной энергии Гиббса  $\Delta G_2^{\text{изб}}$  натрия жидких сплавов системы Bi-Na-Sb при 850 К

$x_2$ , МОЛ. ДОЛЯ	$E$ , В	$\Delta G_2$	$\Delta G_2^{\text{изб}}$	$E$ , В	$\Delta G_2$	$\Delta G_2^{\text{изб}}$	$E$ , В	$\Delta G_2$	$\Delta G_2^{\text{изб}}$
		кДЖ · МОЛЬ <sup>-1</sup>			кДЖ · МОЛЬ <sup>-1</sup>			кДЖ · МОЛЬ <sup>-1</sup>	
	при соотношении молярных долей $x_1$ : $x_3$								
	3:1		1:1		1:3				
0.05	0.860	-83.0	-61.8	0.879	-84.8	-63.7	0.897	-86.6	-65.4
0.10	0.790	-76.2	-59.0	0.814	-78.6	-62.3	0.835	-80.6	-64.3
0.15	0.748	-72.1	-58.7	0.771	-74.4	-61.0	0.800	-77.2	-63.8
0.20	0.713	-68.8	-57.4	0.742	-71.6	-60.2	0.763	-73.6	-62.3
0.25	0.681	-65.7	-55.9	0.724	-69.9	-60.1	0.741	-71.5	-61.7

Диаграмма состояния системы Bi-Na-Sb не изучена. В системе Na-Bi образуется плавящееся конгруэнтно соединение  $\text{Na}_3\text{Bi}$  (т. пл. 1118 К) и соединение  $\text{NaBi}$ , которое плавится с разложением. При выполнении каких-либо расчётов для системы Na-Bi при 850 К на основании данных монографии [9] могут быть приняты следующие термодинамические характеристики ( $\Delta G_{\text{Na}}$  и  $\Delta G$ , кДж · моль<sup>-1</sup>):

$x_{\text{Na}}$	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
$-\Delta G_{\text{Na}}$	79.0	73.0	65.5	58.5	52.0	46.6
$-\Delta G$	4.25	7.99	14.7	20.5	25.5	29.4

Сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов системы натрия-сурьма содержатся в главе 4.

В системе Bi-Sb наблюдается неограниченная смешиваемость между компонентами в жидком и твёрдом состояниях. Термодинамические свойства жидких сплавов этой системы изучены в широком интервале температур различными методами. Результаты исследований сопоставлены и анализируются в работе Таскинена [26]. Система характеризуется незначительными положительными отклонениями от идеального поведения, максимальное значение энтальпии смешения не превышает 0.6 кДж · моль<sup>-1</sup>.

Представляет интерес рассмотреть возможность расчёта термодинамических свойств жидких сплавов тройной системы по данным о граничных двойных системах. Мы провели расчёты термодинамических характеристик системы Bi-Na-Sb при 850 К с использованием различных моделей, расширив область рассматриваемых составов до  $x_2 = 0.50$  [25]. В качестве рассматриваемого интегрального термодинамического свойства было выбрано изменение энергии Гиббса при образовании сплава из чистых жидких компонентов  $\Delta G$  при 850 К. Для экспериментально изученной области составов ( $x_2 \leq 0.25$ ) величину  $\Delta G$  рассчитывали обычным образом:

$$\Delta G = (1 - x_2) \left[ \int_0^{x_2} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1 - x_2)^2} dx_2 + \Delta G_{x_2=0}^{\text{изб}} \right]_{x_1=x_3} + \Delta G^{\text{ид}}.$$

Для граничной двойной системы Bi-Sb зависимость  $\Delta G = f(x_{\text{Sb}})$  приведена на рис. 7.5. Интегральная молярная энергия Гиббса тройной системы на основании данных о двойных системах рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta G = \left[ \frac{x_1}{1-x_2} \Delta G_{12} + \frac{x_3}{1-x_2} \Delta G_{23} \right]_{x_2} + (1-x_2) [\Delta G_{13}]_{x_1/x_3, x_2=0}.$$

В табл. 7.9 сопоставлены результаты расчёта интегральной молярной энергии Гиббса с помощью указанных выше уравнений: на основании экспериментальных данных ( $\Delta G_{\text{эксп}}$ ) и расчёта по двойным граничным системам ( $\Delta G_{\text{расч}}$ ).

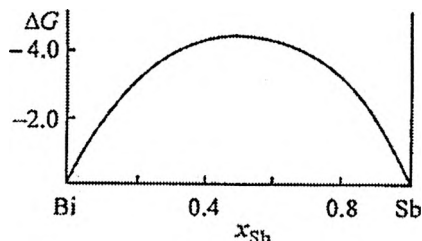


Рис. 7.5. Интегральная молярная энергия Гиббса  $\Delta G$  (кДж×моль<sup>-1</sup>) системы Bi-Sb при 850 К

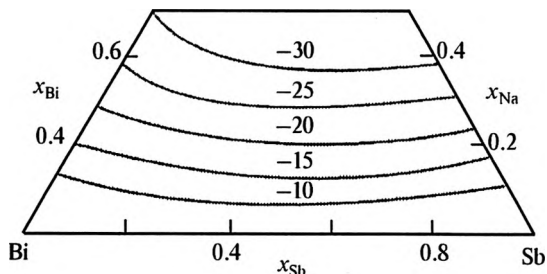


Рис. 7.6. Линии равных значений интегральной молярной энергии Гиббса  $\Delta G$  (кДж×моль<sup>-1</sup>, 850 К) в системе висмут-натрий-сурьма



Линии равных значений интегральной молярной энергии Гиббса в тройной системе Na-Bi-Sb при 850 К приведены на рис. 7.6. Более подробно термодинамические расчёты, касающиеся этой тройной системы изложены в работе [25].

Таблица 7.9

**Результаты расчёта интегральной молярной энергии Гиббса  $\Delta G$  жидких сплавов системы Bi-Na-Sb при 850 К**

$x_2$ , мол. доля	$\Delta G$ , кДж · моль <sup>-1</sup> , при соотношении молярных долей $x_1:x_3$					
	3:1		1:1		1:3	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
0.05	-8.0	-7.8	-8.9	-8.7	-8.2	-8.1
0.10	-11.7	-11.5	-12.7	-12.5	-12.1	-12.1
0.15	-15.2	-15.0	-16.2	-16.1	-15.8	-15.8
0.20	-18.4	-18.2	-19.6	-19.5	-19.5	-19.4
0.25	-21.5	-21.2	-22.8	-22.6	-22.9	-22.8

*Система натрий-галлий-сурьма.* Методом ЭДС с применением в качестве твёрдого электролита  $\beta''$ -глинозёма определена активность натрия в жидком галлии при добавлении очень малых ( $x_{\text{Sb}} \leq 0.020$ ) количеств сурьмы при температуре 800–840 К. По существу определялось произведение растворимости соединения  $\text{Na}_3\text{Sb}$  в жидком галлии. Для систем преобразования энергии полученные результаты интереса не представляют [27].

*Система натрий-сера-сурьма.* Аккумуляторы на основе системы натрий-сера разрабатываются в двух вариантах: среднетемпературном (320–340 °С) и для комнатной температуры. Система натрий-сера характеризуется достаточно высокой энергоёмкостью, её теоретическая удельная величина составляет 760 Вт · ч · кг<sup>-1</sup>, максимальная ЭДС 2.08 В. Представляет интерес изучение влияния различных добавок на поведение катодного материала, прежде всего, для среднетемпературного варианта аккумулятора. В работе [28] методом ЭДС со стеклообразным электролитом (стекло № 46,

6 % Na<sub>2</sub>O) в интервале 270-400 °С (543-673 К) изучено введение небольших количеств сурьмы в систему натрий-сера. Поскольку добавление сурьмы сразу же ведёт к образованию в жидкой фазе соединения Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, то компонентами жидкой фазы принимались: натрий, сера и сульфид сурьмы(III). В работе [28] изучено 18 составов, причём содержание компонентов лежало в следующих пределах:  $0.265 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.382$ ,  $0.524 \leq x_{\text{S}} \leq 0.697$ ,  $0 \leq x_{\text{Sb}_2\text{S}_3} \leq 0.152$ . Основной вывод: добавление сурьмы не ухудшает энергетические характеристики серного катода, позволяя несколько снизить рабочую температуру в соответствии с фазовой диаграммой системы Na-S-Sb [29].

### Список литературы к главе 7

1. Kim H., Boysen D.A., Newhouse B.L. et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 2075-2099.
2. Sitte W., Weppner W. // Z. Naturforsch. A. 1987. Bd. 42, N 1. S. 1-6.
3. Wang K., Jiang K., Chung B. et al. // Nature. 2014. V. 514. P. 348-350.
4. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) / Под ред. А.А.Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.
5. Демидов А.И., Клебанов Е.Б., Морачевский А.Г., Никитин А.В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1982. № 6. С. 63-65.
6. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
7. Быкова М.А. // Электрохимия расплавленных солей и металлов. Труды ЛПИ № 348. Л., 1976. С. 21-24.
8. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 2. С. 178-184; Morachevskii A.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89, N 2. P. 189-195.
9. Морачевский А.Г., Шестеркин И.А., Буссе-Мачукас В.Б. и др. / Под ред. А.Г. Морачевского. Натрий. Свойства, производство, применение. СПб.: Химия, 1992. 312 с.
10. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1958. Т. 31, № 8. С. 1266-1269.
11. Singh B.P., Kumar J., Jha J., Adhikari D. // World J. Condens. Mater. Phys. 2011. V. 1. P. 97-100.
12. Iwase M., Sugino S., Ichise E., Waseda Y. // High Temper. Mater. a. Processes. 1984. V. 6, N 3-4. P. 143-153.

13. Ito M., Kozuka Z. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135, N 9. P. 2238-2242.
14. Saboungi M.L., Herron S.J., Kumar R. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1985. Bd. 89. S. 375-380.
15. Fray D.J., Savory B. // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7, N 5. P. 187-195.
16. Морачевский А.Г. Физико-химия рециклинга свинца. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 270 с.
17. Зайков Ю.П., Архинов П.А., Плеханов К.А. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 2. С. 11-17.
18. Архинов П.А., Кумков С.И., Халимуллина Ю.Р., Холкина А.С. // Расплавы. 2012. № 5. С. 43-52.
19. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов. СПб.: Изд-во «Лань», 2016. 240 с.
20. Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Изд-во «Лань», 2018. 208 с.
21. Fang Z., Qiu G. // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 1241-1246.
22. Martine M.L., Parzych G., Thoss F. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 268. P. 261-264.
23. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. СПб.: Химия, 1994. 152 с.
24. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2014. Т. 87, № 3. С. 273-290. Morachevskii A.G. // J. Appl. Chem. 2014. V. 87, N 3. P.
25. Морачевский А.Г., Бочагина Е.В., Быкова М.А. // Ж. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 10. С. 1620-1624.
26. Taskinen P. An Assessment of the Phase Equilibria and Solution Thermodynamics of Antimony-Bismuth Alloys. Report TKK-V-B51. Helsinki Univ. Technology. 1989. 8 p.
27. Дергачева М.Б., Серсеева Р.Ж., Козин Л.Ф. // Ж. физич. химии. 1986. Т. 60, № 7. С. 1641-1644.
28. Морачевский А.Г., Бикина Г.В. // Ж. прикл. химии. 1976. Т. 49, № 2. С. 458-459.
29. Лазарев В.Б., Солов А.В., Беруль С.И. // Ж. неорг. химии. 1973. Т. 18, № 1. С. 220-229.

### **ПРИМЕНЕНИЕ СУРЬМЫ, ЕЁ СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ**

Как уже подчеркивалось во введении, основной задачей данной монографии является рассмотрение термодинамических свойств и электрохимического поведения сплавов сурьмы со щелочными металлами. Именно эти свойства лежат в основе применения сурьмы, её соединений и сплавов с другими металлами в химических источниках тока. В качестве примера мы рассмотрим перспективы применения содержащих сурьму материалов в качестве отрицательных электродов (анодов) литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.

Представляется целесообразным первоначально изложить краткие сведения общего характера о литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах. Производство литий-ионных аккумуляторов началось в 1991 г. и достигло огромных размеров, обеспечивая, прежде всего, портативные устройства массового применения. Проводится большое число исследований, направленных на поиск новых, более эффективных анодных и катодных материалов для последующих поколений литий-ионных аккумуляторов.

Широкомасштабные исследования натрий-ионных аккумуляторов начались в 2008–2010 гг., поток публикуемых работ в этой области очень велик.

#### **ГЛАВА 8**

### **ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ**

#### **8.1. Литий-ионные аккумуляторы**

Как уже отмечалось, литий обладает весьма важными качествами: высокой теоретической удельной ёмкостью ( $3.83 \text{ А} \cdot \text{ч}$  ·

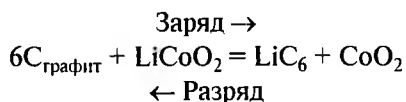
$\text{г}^{-1}$ ) и высоким электродным потенциалом по водородной шкале ( $-3.045 \text{ В}$ ). Применение лития в ХИТ с апротонными электролитами привело к созданию первичных источников тока со значительно более высокой удельной энергией по сравнению с другими ХИТ.

При контакте лития с апротонным (неводным) электролитом поверхность электрода покрывается тонкой пассивной плёнкой, которая обладает проводимостью по ионам лития и одновременно предотвращает саморазряд ХИТ, обеспечивает длительные сроки их хранения. Однако попытки создания аккумуляторов, т.е. перезаряжаемых (вторичных) ХИТ с литиевым анодом или анодом на основе лития и апротонным электролитом показали, что образующаяся плёнка играет отрицательную роль при циклировании, не позволяет получать компактный осадок лития [1-3].

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. Это создало основу для появления нового класса вторичных источников тока — литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Впервые промышленное производство их было начато фирмами «Sony Energetic Inc.», «Moli Energy Ltd», «Bell Communications Research» (1991 г.). В основу разработки легли исследования японских учёных, установивших, что некоторые формы углерода способны к обратимому интеркалированию лития и могут быть использованы как материал отрицательного электрода.

Таким образом, в первом поколении ЛИА в качестве отрицательного электрода (анода) стал использоваться не металлический литий, а углеродный материал, в который внедрялся ион лития. Преимущественно в качестве такого материала служил графит, его слоистая структура способствовала процессу интеркаляции. Малые размеры иона лития (радиус иона лития  $0.076 \text{ нм}$ ) приводят к тому, что его интеркаляция в графит с образованием соединения  $\text{LiC}_6$  существенно не сказывается на кристаллической решётке графита [4]. Объём анодного материала после полного за-

вершения внедрения лития изменяется не более чем на 10 %, что допустимо. При разряде аккумулятора происходит обратный процесс — деинтеркаляция лития из отрицательного электрода и внедрение ионов лития в положительный электрод, представляющий собой композит из оксидов переходных металлов и проводящих добавок. Первоначально в качестве катодного материала использовался  $\text{LiCoO}_2$ , и идеализированная схема заряд-разряд сводилась к следующей реакции:



До настоящего времени графит остаётся одним из наиболее широко применяемых анодных материалов. Его теоретическая удельная ёмкость относительно невелика, она составляет  $372 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . 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 анода имеются ограничения в температурном интервале эксплуатации, что связано с процессами, протекающими на углеродном электроде, как при низких, так и при высоких температурах.

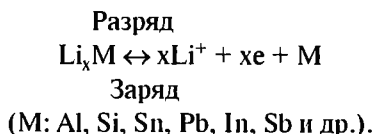
Уже к 1997 г. выявились принципиальные возможности для дальнейшего повышения параметров литий-ионных аккумуляторов. Существенное увеличение удельной ёмкости, в частности, может быть достигнуто путём замены углеродных анодов на более эффективные материалы.

Начиная с 1997 г. и до настоящего времени, за прошедшие двадцать лет появились крупные обзорные работы, важные обобщающие исследования, касающиеся электродных материалов для ЛИА. Представляется целесообразным кратко упомянуть о них, несмотря на сведения об обзорах, помещённые во введении и неизбежные повторения в тексте.

Исследования электрохимического поведения сплавов лития в различных апротонных растворителях с добавлением солей лития начались ещё в восьмидесятих годах прошлого века, особенно

интенсивно они проводились в девяностые годы. С наибольшей полнотой исследования суммированы в обзоре [5], включающем ссылки на 1041 работу, опубликованную преимущественно в 1990–1997 гг. В центре внимания в обзоре интеркаляция и деинтеркаляция лития в различные электродные материалы.

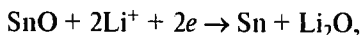
В общем виде для применения металлических электродов схему процессов разряда и заряда можно представить в следующей записи:



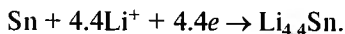
В другой очень обстоятельной работе австрийских авторов [6], к рассмотрению результатов которой мы ещё вернёмся, изучено электрохимическое литирование олова и сплавов системы Sb-Sn. Приводятся сведения об использовании в качестве анодов и других сплавов на основе олова. Статья по существу является обзором, включающим ссылки на 199 исследований по этой тематике. В работе [7] объектом исследований стали системы Sb-Sn, Sb-Ag, Sn-Ag и Sn-Sb-Ag.

Большой интерес и многочисленные ссылки на эту работу вызвало предложение Идоты с соавторами [8] заменить в ЛИА графитовый анод на сложный композит, содержащий оксид олова(II). При использовании оксида олова(II) последовательно протекают два процесса:

восстановление SnO:



и образование сплавов лития с оловом:



Запись  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  соответствует образованию наиболее богатого литием интерметаллического соединения в системе Li-Sn:  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ .

Основное преимущество оксидно-оловянных электродов заключается в большой удельной ёмкости. Её теоретическое значение для графита, как уже упоминалось, составляет  $372 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$

(837 мА · ч · см<sup>-3</sup>), а в расчёте на соединение Li<sub>4.4</sub>Sn 944 мА · ч · г<sup>-1</sup> (7246 мА · ч · см<sup>-3</sup>).

В литературе описанный в работе [8] композит получил аббревиатуру TCO (tin based amorphous composite oxid). Его применение в качестве анода с катодом LiCoO<sub>2</sub> показало хорошую циклируемость (за 100 циклов сохранилось 90 % обратимой ёмкости) при других высоких показателях (разрядное напряжение, удельные ёмкость и энергия).

Французские исследователи предложили в качестве анодного материала аморфный кремний [9].

Подробная характеристика металлических электродов (Zn, Cd, Pb, Sn, Bi) и сурьмы при внедрении в них лития приводится в работе [10] на основании более ранних исследований [11, 12].

В обзоре Скундина [13] (160 ссылок) анализируются работы, опубликованные в 1990–2000 гг. непосредственно относящиеся к литий-ионным аккумуляторам (материалы для отрицательного, положительного электродов и электролита). Автором, в частности, отмечается, что, начиная с 1997 г. внимание многих исследователей было направлено на создание отрицательных электродов ЛИА, основанных на оксидах олова(II) и (IV). В обзоре [13] приводятся показатели, достигнутые в производстве литий-ионных аккумуляторов к 2001 г.:

напряжение разряда	3.5–3.7 В
ресурс	500–1000 циклов
удельная энергия	100–160 Вт · ч · кг <sup>-1</sup>
саморазряд	6–10 % в месяц
диапазон рабочих температур	от –20 до +60 °С.

В обзоре [13] по состоянию на 2001 г. указываются зарубежные фирмы и номенклатура выпускаемых ими литий-ионных аккумуляторов. Отмечается, что наряду с выпуском аккумуляторов малых размеров, в Японии, США, европейских странах уделяется большое внимание созданию крупногабаритных аккумуляторов, пригодных как для электромобиля, так и для сглаживания нагрузки в автономных электросетях.



Обзор [14] (122 ссылки) полностью посвящён перспективным новым материалам для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. Авторы формулируют основные направления разработок в области их совершенствования: модифицирование графитов другими углеродными материалами, использование сплавов также с модифицирующими добавками, применение для отрицательных электродов, по аналогии с положительными, слоистых и канальных структур. Среди металлических систем выделяются сплавы олова с сурьмой и более сложные системы (аморфные материалы на основе системы Sn-Sb-Cu).

В обзоре [15] (117 ссылок) анализируются результаты выполненных в период с 1995 по 2003 гг. исследований анодных материалов, которые могут быть альтернативными для ЛИА. Большой раздел обзора посвящён применению в качестве анодного материала сплавов системы олово-сурьма. Электрохимическое поведение сплавов этой системы хорошо изучено, принимая во внимание, прежде всего работы Безенхарда с соавторами [5-7]. Отмечается способность сурьмы образовывать высокоёмкие сплавы с литием при более положительных по сравнению с оловом потенциалах. Это позволяет создавать композиты на их основе, в которых оба компонента будут электрохимически активными. Поведение анодных материалов на основе системы Sn-Sb и более сложных трёхкомпонентных систем в обзоре [15] рассмотрено очень подробно.

В обзоре [16] обсуждены новые электродные материалы, как для отрицательного, так и для положительного электродов, на основании исследований, опубликованных в 2000-2004 гг. (в обзоре 242 ссылки на оригинальные работы). Отмечается перспективность применения анодных материалов с участием сурьмы: SnSb, Sn+SnSb, Ni<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, CoSb<sub>2</sub>. Возможности создания ЛИА для транспортных средств с использованием наноматериалов кратко обсуждаются в работе [17].

Альтернативные материалы для анодов литий-ионных аккумуляторов в широком плане рассмотрены в обзоре [18] (313 ссылок на работы 1998-2010 гг.). Специальный раздел отведён анодным

материалам на основе интерметаллических соединений сурьмы и композитов с их участием (InSb, Cu<sub>2</sub>Sb, ZnSb, MnSb, SnSb, AlSb). Анодные материалы, преимущественно соединения кремния, олова и сурьмы с большим числом различных металлов рассмотрены также в обзоре [19] (203 ссылки на работы 1998-2010 гг.).

Новые материалы, как для отрицательного, так и для положительного электродов литий-ионного аккумулятора обсуждаются в большом обзоре Куловой [20] (696 ссылок). Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов рассмотрены в обзоре [21] (714 ссылок).

Дальнейшим перспективам развития литий-ионных аккумуляторов посвящены работы [22-24].

Большой обзор [25] (331 ссылка) озаглавлен «Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор». На этой работе следует остановиться несколько подробнее. Обзор содержит три различающихся по объёму раздела. Первый раздел очень небольшой, озаглавлен «Путь к литий-ионным аккумуляторам (1970-1991)». Основное внимание в этом разделе уделяется двум направлениям исследований: изучению процессов интеркаляции лития в различные, преимущественно слоистые, материалы и формированию на литии в апротонных растворителях поверхностного слоя, обладающего свойствами твёрдого электролита (solid electrolyte interface, SEI) с проводимостью по ионам лития. Как уже отмечалось, пассивация поверхности делает литий устойчивым в не содержащих воды системах на основе органических компонентов. В то же время образующаяся поверхностная плёнка не стабильна при циклировании, на ней образуются трещины, что ведёт к непрерывному потреблению электролита и лития для повторного формирования плёнки.

В дальнейшем было установлено, что при использовании определённых органических растворителей (например, пропиленкарбоната и этиленкарбоната) литий может обратимо внедряться в графит при потенциалах приблизительно 0.8 В относительно электрода Li/Li<sup>+</sup>, причём формирование плёнки происходит в течение первого цикла интеркаляции.

Подробный анализ исследований, связанных с образованием пассивирующей плёнки на углеграфитовых материалах содержится в сборнике [26].

В качестве катодного материала, как уже вше отмечалось, используется слоистое соединение  $\text{LiCoO}_2$  (LCO), предложенное и изученное в 1980 г. [25].

Аккумулятор на основе анода из нефтяного кокса, катода из  $\text{LiCoO}_2$  с электролитом пропиленкарбонат + диэтилкарбонат с добавлением соли лития  $\text{LiPF}_6$  был запущен в производство в 1991 г., в работе [25] указывается, что из трёх перечисленных выше фирм первой была Sony. Поскольку в этой конструкции металлический литий полностью отсутствует, было выбрано название «литий-ионный аккумулятор» (LIB). Сборка ячейки всегда производится в разряженном состоянии. С 1993 г. анодным материалом вместо нефтяного кокса стал графит.

Второй обширный раздел обзора [25] носит название «Литий-ионные аккумуляторы от коммерциализации до сегодняшнего дня: 1991-2015». Первые ЛИА, появившиеся на потребительском рынке были предназначены исключительно для портативных устройств. Их объёмная удельная энергия составляла около  $200 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ , что было в два раза выше по сравнению с альтернативными устройствами того времени. В обзоре [25] отмечается, что за последние двадцать лет за счёт конструктивных улучшений удалось повысить объёмную удельную энергию ЛИА до  $400 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ . После появления ЛИА на рынке аккумуляторов для портативной электроники следующий большой скачок будет заключаться в разработке соответствующих ЛИА для электромобилей. Однако  $\text{LiCoO}_2$  хотя и обладает высокой объёмной энергией, превосходящей другие катодные материалы, имеет низкую ёмкость ( $135 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), что ведёт к низкой удельной энергии на единицу массы. В то же время для достижения большой дальности пробега электромобилей требуются высокие значения удельной энергии на единицу массы. В обзоре [25] подробно рассмотрено большое число различных катодных материалов для ЛИА: оксид лития-марганца  $\text{LiMnO}_2$ , оксид лития-никеля  $\text{LiNiO}_2$ , более сложные

композиции на основе этих оксидов, литий-марганцевые шпинели различного состава, фосфат литий-железа  $\text{LiFePO}_4$ , фосфаты с участием других металлов. Обсуждение катодных материалов не входит в нашу задачу. В этом же разделе обзора [25] достаточно подробно описаны возможные растворы электролитов для ЛИА. Основные требования к электролитам:

- широкий интервал рабочих температур (низкая точка плавления и высокая температура кипения),
- достаточная растворимость используемых солей лития, высокая относительная диэлектрическая проницаемость, способствующая ионной проводимости электролита,
- низкая вязкость смеси растворителей, что также стимулирует ионную проводимость,
- большое «электрохимическое окно» для работы с низковольтными анодами и высоковольтными катодами.

Очень мало внимания во втором разделе обзора [25] уделено анодным материалам. Отмечается, что ряд исследователей продолжают изучать возможности применения анодов из чистого лития, положительные результаты для перезаряжаемых батарей вряд ли могут быть достигнуты. В числе элементов, образующих сплавы с литием при потенциалах достаточно низких по отношению к литию упоминаются Al, Si, Sn, Sb, Ga, Ge. Очень кратко описаны возможности применения только кремния и олова.

Заключительный третий раздел обзора [25] носит название: «За рамками литий-ионных аккумуляторов». Авторами рассмотрены продолжающиеся попытки разработать литиевый аккумулятор с высокой удельной энергией путём отказа от интеркаляционных литий-ионных катодов и перехода к более высокоэнергетическим катодам. Очень кратко перечислим основные объекты такого рода исследований. Начатые ещё в 70-е годы прошлого века исследования аккумуляторов на основе системы литий-сера после коммерциализации литий-ионных аккумуляторов в 1991 г. несколько утратили свою актуальность. Однако из-за усилий по созданию электротранспортных средств вновь получили развитие. Мы не будем рассматривать имеющиеся в обзоре [25] коммента-

рии по этой проблеме, а укажем только на ряд обзоров, появившихся в последние годы: «Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects» (127 ссылок) [27], «Lithium-sulfur batteries: from liquid to solid cells» (185 ссылок) [28], «Designing high-energy lithium-sulfur batteries» (228 ссылки) [29].

Исследования, направленные на создание аккумулятора на основе системы литий-сера, пригодного для использования при комнатной температуре, рассмотрены в монографии [30].

Наряду с литий-серными аккумуляторами в обзоре [25] кратко обсуждены литий-кислородные аккумуляторы (LOB). Они включают металлический литиевый анод, неводный электролит и пористый углеродный катод, на который подается  $\text{CO}_2$  и сухой чистый кислород. Зарядно-разрядные процессы в нём достаточно сложные и мы не будем на них останавливаться. Отметим только, что применение металлических анодов, включая сплавы с сурьмой, для аккумуляторов на основе систем Li-S и Li-O обсуждается в обзоре «Metallic anodes for next generation secondary batteries» [31].

## 8.2. Натрий-ионные аккумуляторы

Главное преимущество их по сравнению с литий-ионными — широкая доступность и дешевизна исходных материалов. Мировые ресурсы солей натрия практически неисчерпаемы. В то же время литий относится к редким металлам и его запасы в природе не столь велики.

Натрий-ионный аккумулятор (Na-ионный аккумулятор, НИА; Sodium-ion battery, SIB) по своему устройству аналогичен литий-ионному. Основная сложность заключается в том, что размеры иона натрия почти на 35 % больше, чем иона лития (соответственно: 0.076 и 0.102 нм), что затрудняет процессы интеркаляции ионов натрия.

Натрий-ионным аккумуляторам пока посвящено небольшое число обзорных работ, они все упомянуты во введении. К настоящему времени преимущественно изучаются анодные материалы, которые довольно разнообразны. Их можно разделить на две группы: материалы, на которых реализуется процесс внедрения и

материалы, для которых сочетаются процессы конверсии и сплавообразования.

К числу материалов, на которых реализуется процесс внедрения (Insertions materials) относятся, прежде всего, углеродсодержащие материалы, а также диоксид титана и многочисленные его производные (титанаты).

Взаимодействие ионов натрия с различными формами углерода подробно изучено во многих экспериментальных исследованиях, включая самые последние годы, они обобщены в обзоре [32]. Ионы натрия, в отличие от ионов лития, из-за своих размеров не могут внедряться в кристаллическую решётку графита, однако внедряются в менее упорядоченные формы твёрдого углерода. При этом на процесс внедрения существенно влияют характер пористости углерода (размеры пор) и природа электролита, содержащего ионы натрия [33].

В одной из работ в этом направлении рассмотрено получение структуры твёрдого углерода с оптимальным соотношением микро- и нанопористости [34]. Для синтеза твёрдого углерода нужного качества могут быть использованы самые разнообразные исходные материалы, включая вещества природного происхождения. Как правило, обратимая ёмкость при интеркаляции натрия в углерод не превышает  $300 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Тем не менее, в работе [35] отмечалось достижение более высоких показателей:  $430 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  для первого цикла при токе  $30 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  с постоянной потерей 2.5 % ёмкости после 200 циклов.

Положительное влияние на внедрение ионов натрия в твёрдые углеродные материалы оказывает их допирование различными элементами: азотом, бором, серой, фосфором. Допированный серой углеродный анод показал обратимую ёмкость  $515 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и очень хорошие результаты при длительном циклировании (1000 циклов) [32].

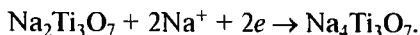
Наряду с разнообразными углеродными материалами для реализации процесса внедрения натрия пригодны диоксид титана различной кристаллической модификации (рутил, анатаз, бру-

кит), композиты на их основе и многочисленные производные – титанаты [32].

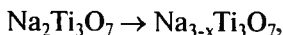
В обзоре [32] обсуждается 29 работ, посвященных исследованиям анодного поведения  $\text{TiO}_2$  различных модификаций (для анатаза 21 работа, для рутила 5, для брукита 3), выполненных почти исключительно в 2013–2016 гг. При внедрении одного иона натрия на молекулу  $\text{TiO}_2$  теоретическая ёмкость должна составлять  $335 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , однако эта величина никогда не достигается [36], хотя  $\text{TiO}_2$  применялся в виде нанопластинок или нанотрубок [37, 38]. Более высокие результаты были получены с использованием композитов  $\text{TiO}_2$  с углеродом, что позволяет увеличить электронную проводимость анодного материала: применялись углеродные покрытия наностержней из анатаза, микросфер, нановолокон [36], использовались композиты  $\text{TiO}_2$  с графеном [32].

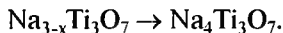
Положительные результаты были получены при допировании наноматериалов из  $\text{TiO}_2$  различными элементами. В частности подробно описано допирование фтором нанотрубок из анатаза [32]. Описано также допирование ниобием рутила (0.06 мол. %), что существенно сказывается на электронной проводимости материала ( $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ ). Хотя обратимая ёмкость была относительно небольшой ( $160 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), но она сохранялась 50 циклов [32].

Из исследований в качестве анодного материала производных  $\text{TiO}_2$  – титанатов, наибольшее число работ посвящено шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , титанатам натрия  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Все эти материалы с большим числом ссылок на оригинальные работы рассмотрены в обзоре [32]. В частности, подробные сведения о физико-химических и электрохимических свойствах соединения  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  содержатся в работе Рудолы с соавторами [39]. Процесс заряда может быть описан уравнением:



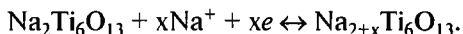
Обратимая ёмкость, соответствующая этому процессу, составляет  $177.5 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Процесс интеркаляции и обратный ему процесс протекают по двухфазному механизму:





На электродах из  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  при малых токах исходная ёмкость близка к теоретической, но при циклировании возможна заметная деградация. Имеются ссылки на работы, в которых описаны различные наноструктурированные формы титаната натрия [32, 36]. Основным способом получения  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  является твёрдофазный синтез, однако этот титанат может быть также получен гидротермальным или золь-гель методами [40].

Для другого титаната  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  предлагается следующий механизм [32]:



В обзоре [32] рассмотрен также титанат  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , имеющий две кристаллические модификации: тригональную и моноклинную. Применение моноклинной модификации в качестве анодного материала подробно рассмотрено в работе [41].

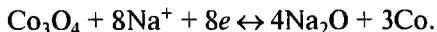
К числу анодных материалов, на которых процесс с участием ионов натрия протекает по конверсионному механизму, относятся оксиды, сульфиды и фосфиды большой группы преимущественно переходных металлов. Из числа оксидов в обзоре [32] рассмотрены следующие соединения:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Процесс разряда может быть описан реакцией:



С применением композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -C в качестве анодного материала в ряде работ были достигнуты хорошие результаты при начальной ёмкости в пределах  $320\text{--}420 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и вполне приемлемой циклируемости. Ссылки на оригинальные работы содержатся в обзоре [32]. Перспективным анодным материалом является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обладающий целым рядом достоинств: простота производства, низкая цена, нетоксичность, высокая химическая стабильность, приемлемая ёмкость. При использовании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , как и в случае с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в результате конверсионной реакции образуются наночастицы железа, диспергированные в матрице оксида натрия.

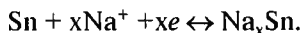
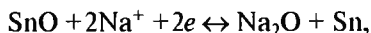


В работе [19] изучено применение анода на основе оксида кобальта,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , реакция может быть описана с помощью уравнения, аналогичного уравнения для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

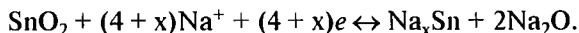


В обзоре [9] содержатся ссылки на ряд оригинальных исследований цепей с  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В частности, удавалось достичь ёмкости  $403 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при токе  $5 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $190 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при токе  $3.2 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Большой интерес вызывает использование в качестве анодного материала наноструктурированных оксидов  $\text{SnO}$  и  $\text{SnO}_2$ , особенно много исследований выполнено с участием  $\text{SnO}_2$ . Для примера рассмотрим ряд работ с применением оксидов олова. Для монооксида олова зарядно-разрядный процесс можно описать следующими уравнениями:



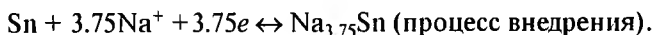
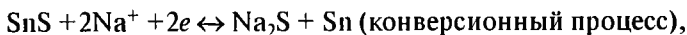
Совершенно аналогичные процессы можно записать и для диоксида олова. Суммарная реакция такова:



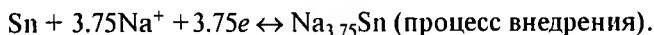
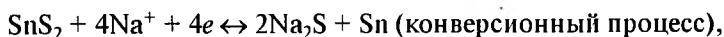
В обоих случаях образуются аморфные частицы  $\text{Na}_x\text{Sn}$ , диспергированные в матрице из  $\text{Na}_2\text{O}$ . Когда величина  $x$  достигнет 3.75, аморфные частицы  $\text{Na}_x\text{Sn}$  превращаются в кристаллическое вещество  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ .

Значительное число исследований в самые последние годы (2014-2017) посвящено применению сульфидов и композитов с углеродистыми материалами на их основе. Из числа сульфидов изучались:  $\text{CoS}$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ . В общей совокупности за указанный выше промежуток времени опубликовано около 60 работ по применению сульфидов в качестве анодов натрий-ионных аккумуляторов. На примере сульфидов олова рассмотрим характерные особенности, присущие этому классу материалов. Для всех сульфидов наблюдается сложный механизм зарядно-разрядных процессов с участием

ионов натрия. Условно эти процессы можно отнести к конверсионным, осложнённым стадиями внедрения или сплавообразования. Так, например, для SnS можно записать следующие реакции:



Для дисульфида олова процессы выглядят следующим образом:



В совместной работе специалистов из Китая, Сингапура и США [42] исследовались в качестве анодного материала слоистые композиты на основе SnS<sub>2</sub> и восстановленного оксида графена. В работе получены весьма высокие результаты в отношении ёмкости: 600 мА · ч · г<sup>-1</sup> при величине тока 0.2 А · г<sup>-1</sup>, 544 мА · ч · г<sup>-1</sup> при 2 А · г<sup>-1</sup> и длительности циклирования: 500 мА · ч · г<sup>-1</sup> при токе 1 А · г<sup>-1</sup> в течение 400 циклов.

В работе [43] изучено применение фосфида олова Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> в качестве анодного материала для Na-ионных аккумуляторов. Обратимая ёмкость составляла 718 мА · ч · г<sup>-1</sup> при пренебрежимо малых потерях при циклировании. В обзоре [32] имеются ссылки на исследования применения в качестве анодных материалов фосфидов ряда других металлов: никеля, кобальта, железа, меди. Фосфидам уделено большое внимание.

Очень много работ посвящено применению отдельных элементов, металлов, сплавов, композитов на их основе, в которых процесс заряда сопровождается реакцией сплавообразования. В это число входят, прежде всего, элементы 14-ой (Si, Ge, Sn, Pb) и 15-ой (P, Sb, Bi) групп периодической системы (в её длинно-периодном варианте), а также Те и некоторые другие элементы. Имеется определённая аналогия в подборе анодных материалов для Li-ионных и Na-ионных аккумуляторов. Ранее нами подро-

но рассмотрены свойства элементов подгруппы углерода и их взаимодействие с литием в монографии [44].

В работе [45], вероятно, впервые было показано, что в качестве анодного материала Na-ионных аккумуляторов можно использовать наночастицы аморфного и кристаллического кремния. Обратимая ёмкость при этом составляет  $279 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и сохраняет близкую величину  $248 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 100 циклов при плотности тока  $20 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ . Более подробное исследование взаимодействия ионов натрия с микро- и наночастицами кремния выполнено Цхангом с соавторами [46]. Бесперспективными по мнению авторов обзора [36] являются попытки изготовления анодных материалов на основе германия, однако в обзоре [32] указывается 5 работ в этой области, выполненных в 2013-2015 гг. Германий исследовался в аморфном состоянии, в виде нанопроволок или тонких плёнок, наиболее интересные результаты получены с нанопроволоками.

В обзоре [32] отмечаются 14 экспериментальных исследований, выполненных в 2012-2016 гг. и посвященных применению элементарного олова в различных формах в качестве анодного материала. На зарядно-разрядных кривых имеется ряд ступеней (и соответственно плато), связанных со стадиями процесса сплавообразования:  $\text{Sn} \rightarrow \text{NaSn}_3 \rightarrow \text{NaSn} \rightarrow \text{Na}_9\text{Sn}_4 \rightarrow \text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ .

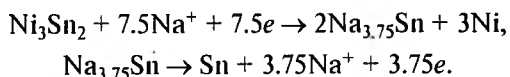
В обзоре [36] особо отмечается работа [47], в которой изучался электрод из свинцового порошка и углерода для повышения проводимости с поливинилиденфторидом в качестве связующего на медной подложке. На гальваностатических кривых фиксируются четыре плато, соответствующие интерметаллическим соединениям  $\text{NaPb}_3$ ,  $\text{NaPb}$ ,  $\text{Na}_9\text{Pb}_4$  и  $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ . Наиболее богатое натрием соединение имеет теоретическую ёмкость  $485 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Электрод, содержащий 98 % Pb и 1 % углерода, имел ёмкость  $464 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 50 циклов.

В обзоре [32] подробно описаны аноды на основе фосфора. Фосфор с натрием образует соединение  $\text{Na}_3\text{P}$ , обладает малой атомной массой и уникально высокой теоретической удельной ёмкостью ( $2596 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ). В целом ряде цитируемых в обзоре [32] работ достигнуты весьма высокие результаты в отношении

удельной ёмкости и циклируемости сложных композитов с участием фосфора.

В обзоре [32] упоминается ряд опубликованных в 2015-2016 гг. работ, посвященных применению висмута и его композитов с углеродными материалами. В частности, подробно рассмотрена слоистая структура композита висмут-графен, позволяющая внедряться ионам натрия [48].

Большое число исследований посвящено применению в качестве анодного материала бинарных интерметаллических соединений систем Sn-M или Sb-M (M – какой-либо металл). Металлы, объединяемые символом M, можно разделить на две категории: электрохимически неактивные элементы (Ni, Cu, Fe, Zn, Mo) и электрохимически активные элементы (Sn, Sb, Bi), которые реагируют с натрием в зарядно-разрядных процессах. Приведём некоторые примеры. При использовании в качестве анодного материала интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  протекают следующие процессы:



В ходе процессов образуются электрохимически активное соединение  $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$  и проводящая матрица из никеля. Такой анодный материал обеспечивает высокую обратимую ёмкость ( $348 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и стабильное циклирование с сохранением 91 % ёмкости после 300 циклов.

Наряду с анодными материалами в обзоре [32], по сравнению с другими обобщающими работами, подробно обсуждаются катодные материалы и электролиты. В заключительной части обзора приводятся сведения об исследованиях макетов натрий-ионных аккумуляторов (sodium-ion full cells). Таких работ, иллюстрирующих совместимость тех или иных анодных и катодных материалов пока относительно немного. На фоне высоких характеристик, достигнутых пока для некоторых анодных материалов и, в основном, приемлемых характеристик катодных материалов, пока получены скромные результаты для изученных макетов Na-ионных аккумуляторов.

К настоящему времени можно считать, что для анодных материалов на углеродной основе достигнута удельная ёмкость до  $300 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , а для анодных материалов на основе олова, сурьмы, диоксида титана — до  $500 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при достаточной в обоих случаях циклируемости.

Для катодных материалов достигаемая удельная ёмкость составляет  $200 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Желательным является достижение удельной энергии батарей  $200\text{--}210 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Наиболее вероятная первоначальная область применения — стационарные установки для сглаживания нагрузки и хранения энергии от альтернативных источников (солнечные, ветряные и др.).

Работы, в которых изучается применение в качестве анодного материала в натрий-ионных аккумуляторах сурьмы, её соединений и сплавов, обсуждаются в главе 10.

### Список литературы к главе 8

1. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск: ПИК «Платина» 2002. 266 с.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 342–349.
3. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 4. С. 378–398.
4. Дядин Ю.А. // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6, № 1. С. 43–49.
5. Winter M., Besenhard J.O., Spahr V.E., Novak P. // Adv. Mater. 1998. V. 10, N 100. P. 725–763.
6. Winter M., Besenhard J.O. // Electrochim. Acta. 1999. V. 45. P. 31–50.
7. Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. // J. Power Sources. 2002. P. 151–160.
8. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A. et al. // Science. 1997. V. 276. P. 1390–1397.
9. Bourderau S., Brousse T., Schleich D.M. // Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 233–236.
10. Huggins R.A. // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 13–19.
11. Wang J., Raistrick I.D., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 457–
12. Wang J., King P., Huggins R.A. // Solid State Ionics. 1986. V. 20. P. 85–
13. Скундин А.М. // Электрохим. энергетика. 2001. Т. 1 № 2. С. 5–15.

14. Барсуков В.З., Ильин Е.А., Яскула М. // Электрохим. энергетика. 2002. Т. 2, № 4. С. 153-164.
15. Придатко К.И., Чуриков А.В. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 1. С. 16-29.
16. Дубасова В.С., Каневский Л.С. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 2. С. 109-119.
17. Armand M., Tarascon J.-M. // Nature. 2008. V. 451. P. 652-657.
18. Dark C.-M., Kim J.-H., Sohn H.-J. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 3115-3141.
19. Zhang W.-J. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 13-24.
20. Кулова Т.Л. // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 1. С. 3-28.
21. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 8. С. 826-852.
22. Scrosati B., Garche J. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 2419-2430/
23. Goodenough J.B., Park K.-S. // J. Amer. Chem. Soc. (JACS). 2013. V. 135. P. 1167-1176/
24. Скундин А.М., Кулова Т.Л. // Автономная энергетика. 2014. № 34. С. 21-28.
25. Шиппер Ф., Аурбах Д. // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 12. С. 1229-1258.
26. Lithium Batteries. New Materials. Developments and Perspectives / Ed. G. Pistoia. Amsterdam, London, New York: Tokyo: Elsevier, 1994, 482 p.
27. Yin Y.X., Xin S., Guo Y.-G., Wan Li-J. // Angew. Chem. Internat. Ed. 2013. V. 52. P. 13186-13200.
28. Lin Z., Liang C. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 936-958.
29. She Z.W., Sun Y., Zhang Q., Cui Y. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5605-5634.
30. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика и электрохимия систем литий-халькоген и натрий-халькоген. Под ред. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2017. 203 с.
31. Kim H., Jeong G., Kim Y.-U. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 9011-9034.
32. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 45. P. 3529-3614.
33. Tsai P.-C., Chung S.-C., Lin S.-K., Yamada A. //r. Chem. A. 2015. V. 3. P. 2763-2768.
34. Prabakar S.J.R., Jeong J., Puo M. // Electrochim. Acta. 2015. V. 161. P. 23-31.
35. Sun N., Liu H., Xu B. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 20560-20566.
36. Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Электрохим. энергетика. 2016. Т.16, № 2. С. 122-150.

37. Xu F., Lotfabad E.M., Wang H. et al. // Chem. Comm. 2013. V. 49. P. 8973-8975.
38. Wu L., Buchholz D., Bresser D. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 251. P. 379-385.
39. Rudola A., Saravanan K., Mason C.W., Balaya P. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 2659-2662.
40. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Чеканников А.А. // Теория и практика современных электрохимических производств. Сб. матер. СПбТИ (ТУ). 2016. С. 124-125.
41. Nasyaer P.J.P., Avdeev M., Sharma N. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 7067-7072.
42. Qu B., Ma C., Ji G. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 3854-3859.
43. Kim Y., Kim Y., Choi A. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. 4139-4144.
44. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb). Под ред. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.
45. Xu Y., Swans E., Basak S. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. N 1501436.
46. Zhang L., Hu X., Chen C. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 29. N 1604708/
47. Darwiche A., Dugas R., Fraisse B., Monconduit L. // J. Power Sources. 2016. V. 304. P. 1-8.
48. Su D., Dou S., Wang G. // Nano Energy. 2015. V. 12. P. 88-95.

## ГЛАВА 9.

### АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУРЬМЫ, ЕЁ СОЕДИНЕНИЙ И СПЛАВОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В целом ряде обзоров и работ обобщающего характера уделяется внимание анодным материалам для ЛИА, содержащим в том или ином виде сурьму [1-15]. В данном разделе мы рассмотрим отдельные экспериментальные работы, а также сведения, содержащиеся в обзорных работах.

Исследованию возможности использования в качестве анодного материала нанокompозитов Sb-C [16, 17], Sb-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18], судя по числу опубликованных работ, не уделяется большого внимания.

В то же время очень много работ посвящено соединениям сурьмы с различными металлами. Особенно детально, начиная с 1996 г. [19], изучаются анодные материалы на основе соединения SnSb и композита SnSb-Sn. Перспективными считаются и другие интерметаллические соединения сурьмы, например, CuSb, InSb, композиты на их основе.

Винтер и Безенхард [1] описали процессы литирования интерметаллических соединений при циклировании ЛИА. Большое внимание интерметаллическим соединениям сурьмы в качестве материала для отрицательных электродов ЛИА уделяется в целом ряде указанных выше обзоров и обобщений.

Сплавы системы Sn-Sb в области температур, соответствующих эксплуатации аккумуляторов, характеризуются образованием β-фазы с широкой областью гомогенности  $0.430 \leq x_{\text{Sb}} \leq 0.605$ .

Теоретическая удельная ёмкость соединения SnSb составляет  $800 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , композита Sn-SnSb  $600 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

При внедрении лития в сплав сурьмы с оловом протекает реакция:

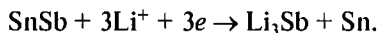
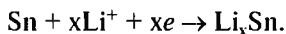


Схема процесса представлена на рис. 9.1. В дальнейшем литий взаимодействует с оловом:





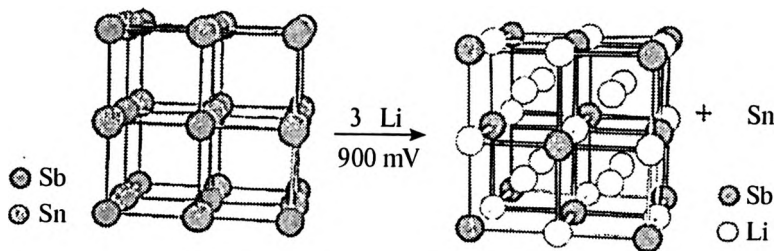


Рис. 9.1. Схема внедрения лития в сплав SnSb с образованием соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$  по данным работы [1]

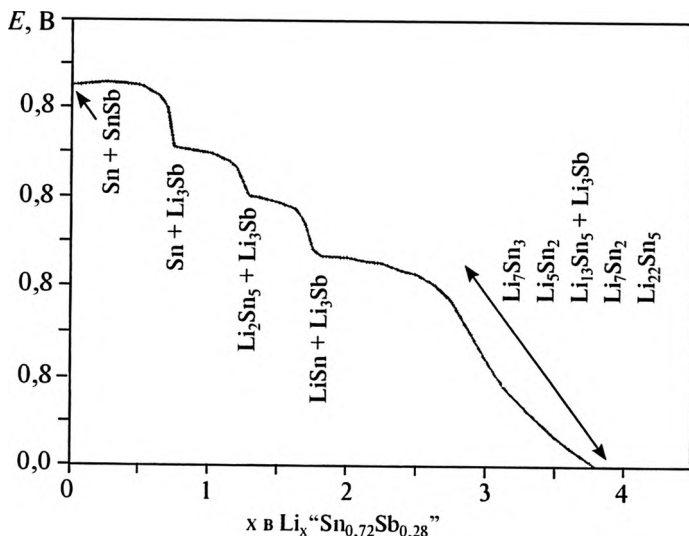
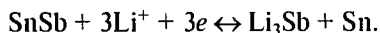


Рис. 9.2. Зарядная кривая при внедрении лития в композит  $\text{Sn} + \text{SnSb}$  (электролит: 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате,  $i = 0.025 \text{ mA} \times \text{г}^{-1}$ ). По данным работы [1]

Такая схема подтверждается наличием соответствующих «площадок» на зарядной кривой (рис. 9.2). Анодная экстракция лития протекает при потенциалах от 0.6 до 1 В (относительно литиевого

электрода сравнения). Суммарная обратимая ёмкость может доходить до  $600 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Уже в работе, опубликованной в 1999 г., в начале исследований сплавов системы Sn-Sb, были получены стабильные результаты при изучении циклирования композита Sn-SnSb ( $\text{Sn}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ) (порошок, размер частиц менее 300 нм) [21]. Удельная разрядная ёмкость составляла  $360 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и практически сохранялась в течение 200 циклов. Зарядно-разрядный процесс описывается суммарной реакцией:



В другой работе австрийских исследователей (Безенхард с соавт.) [22] изучалась кинетика процесса литирования тонких плёнок поликристаллического и нанокристаллического SnSb с избытком олова как второй фазы. Методом гальваностатической поляризации для обоих видов плёнок определены коэффициенты химической диффузии лития ( $D$ ,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ). Для поликристаллической плёнки величина  $D$  при  $25^\circ\text{C}$  составляет около  $10^{-10}$ , для нанокристаллической плёнки  $D < 4.1 \cdot 10^{-12}$ . Авторами высказываются соображения о причинах различия величин  $D$ . Как уже упоминалось, подробно процессы литирования рассмотрены в работе [1].

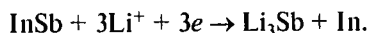
Процессы циклирования порошков композитов на основе SnSb различной крупности и состава изучены в работах японских авторов [23-26]. С помощью электронной микроскопии исследовалось изменение структуры композитов системы SnSb-Sn. Электронно-микроскопическая характеристика композитов Sn-SnSb для ЛИА содержится в работе [27].

Изучению анодных материалов на основе системы Sn-Sb посвящен ещё целый ряд работ, их подробное рассмотрение в рамках монографии не представляется возможным. Отметим только, что в работах Ли с соавторами [28-30] большое внимание уделяется применению наноструктурированных материалов. Работа [31] продолжает исследования Безенхарда с соавторами [1, 3, 19, 21, 22] по оптимизации электродного материала Sn-Sb. В серии работ Цхао с соавторами [32-35] рассмотрены различные способы при-

готовления композитов с участием соединения SnSb, приводятся электрохимические характеристики композита Sb-SnSb. Этот же композит с микронными размерами частиц исследовался в работе [36].

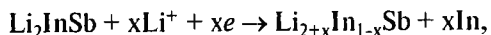
Изучению нанокompозита SnSb-C посвящена работа [37]. В небольшом обзоре Камали и Фрея [38] обсуждаются анодные материалы на основе олова для ЛИА, приводятся результаты испытаний сложных композитов, включающих, наряду с оловом, также сурьму.

В работах [39-44] с помощью различных методов изучено применение в качестве анодного материала для ЛИА соединения InSb и композитов на его основе. Реакция при разряде может быть описана в следующем виде:



В работе [39] приводятся следующие результаты применения InSb: при плотности разрядного тока  $3.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  достигается удельная ёмкость  $150 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  в интервале потенциалов между 1.2 и 0.2 В (относительно лития). Циклирование протекает стабильно. В этой же работе приводятся результаты дифракционных исследований зарядно-разрядного процесса.

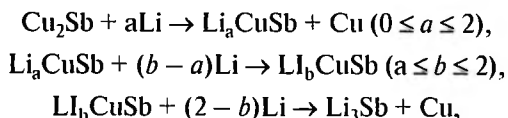
По данным [40] при внедрении ионов лития в InSb образуется промежуточная фаза  $\text{Li}_2\text{InSb}$ , которая в дальнейшем обогащается литием:



где максимальное значение  $x$  равно единице. В этом случае образуется соединение  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Исследованиям структуры образующихся при внедрении лития в антимонид индия промежуточных соединений посвящены работы [39, 41-44].

Алюминий с сурьмой также образуют одно соединение AlSb, плавящееся конгруэнтно, оно исследовалось в качестве анодного материала в работах [42, 45, 46]. Использование тонких плёнок антимонида алюминия в качестве анодного материала ЛИА позволило получить обратимую ёмкость  $750 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при очень хорошей кинетике реакции внедрения лития [46].

В системе Cu-Sb образуются два соединения:  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  и  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ . Для применения в качестве анодного материала для ЛИА представляет интерес соединение  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , которое изучалось в целом ряде работ [44, 47–50]. В работах [49, 50] приводятся общие контуры фазовой диаграммы Li-Cu-Sb и предлагается схема процессов, протекающих при внедрении лития в соединение  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ :



где  $a$  и  $b$  — значения предельной растворимости лития в системе  $\text{Li}_2\text{CuSb}$ – $\text{Li}_3\text{CuSb}$ .

Первая и третья реакции протекают с участием трёх фаз, вторая сводится к изменению содержания лития в твёрдом растворе.

Электроды на основе  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  стабильно циклируются, показывают удельную ёмкость свыше  $230 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  [44]. В работе [47] достигаемая удельная ёмкость указывается несколько более высокой —  $290 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . В работе [51] изучались структура и электрохимическое поведение антимолида цинка  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ .

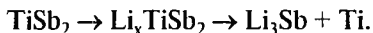
В системе магний–сурьма образуется прочное, плавящееся конгруэнтно соединение  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ . Применение его в качестве анодного материала рассмотрено в работе [52]. Во вторичных источниках тока с литиевым анодом зарядная и разрядная ёмкость  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  приблизительно составляет 850 и 600  $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. При внедрении лития образуются соединения  $\text{LiMgSb}$  и  $\text{Li}_3\text{Sb}$ .

В системе серебро–сурьма имеется широкая область твёрдых растворов, и образуются три фазы переменного состава в богатой серебром части системы. В работе [53] приведены исследования применения фазы  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  в качестве альтернативного анодного материала в литий-ионных аккумуляторах. При внедрении лития на первой стадии образуется  $\text{Li}_2\text{AgSb}$ , в конечном итоге — фаза  $\text{Li}_x\text{Ag}$  ( $1 \leq x \leq 4$ ).

В ряде работ исследовалось электрохимическое поведение антимолидов, используемых в качестве анодов  $\text{FeSb}_2$  [54, 55],  $\text{NiSb}_2$

[56, 57],  $\text{CoSb}_3$  [58],  $\text{CrSb}_2$  [59],  $\text{TiSb}_2$  и  $\text{Sb-TiC-C}$  [60, 61],  $\text{Mo}_3\text{Sb}_2$  [62],  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [63].

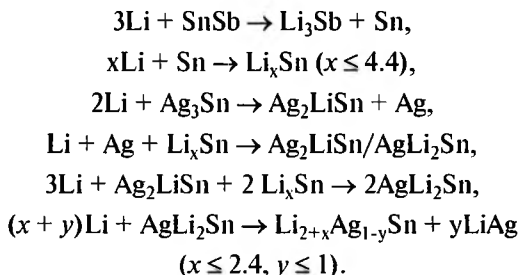
В работе [62] анализируются анодные материалы на основе сурьмы для следующего поколения литий-ионных аккумуляторов. Авторами, в частности, отмечается, что аноды на основе соединения  $\text{TiSb}_2$  показали зарядную удельную ёмкость  $450 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при потенциале 0.7 В относительно лития, причём эта ёмкость сохранялась в течение 70 циклов. Возможна следующая схема процесса литирования:



В той же работе [61] отмечаются высокие результаты для анодного материала на основе  $\text{NbSb}_2$ . В течение первых циклов зарядная удельная ёмкость достигала  $400 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Особо следует отметить работу [63], в которой исследовались композиты  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -графен. Зарядная ёмкость превышала  $720 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 500 циклов при плотности тока  $250 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Изучалась также возможность применения в качестве анодов для ЛИА трехкомпонентных сплавов, содержащих сурьму:  $\text{Ag-Sb-Sn}$  [64, 65],  $\text{Co-Mn-Sb}$  [66],  $\text{Ni-Sn-Sb}$  [67],  $\text{Co-Sn-Sb}$  [68],  $\text{Cu-Sn-Sb}$  [69],  $\text{Co-Fe-Sb}$  [2]. В некоторых из перечисленных работ достигаются относительно высокие показатели. Так, например, для системы состава  $\text{Ag}_{0.364}\text{Sb}_{0.156}\text{Sn}_{0.480}$  зарядная ёмкость после 300 циклов составляла  $380 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  [64]. Авторами предлагается следующая схема литирования:



В многоступенчатой реакции с ионами лития  $\text{Li}^+$  (в схеме литий), т.е. в процессе литирования, первым реагирует  $\text{SnSb}$  с об-

разованием  $\text{Li}_3\text{Sb}$ , далее в процессе литирования образуется соединение  $\text{Li}_x\text{Sn}$ , на следующей стадии взаимодействия лития с соединением  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ведёт к образованию  $\text{Ag}_2\text{LiSn}$ . Конечными продуктами процесса литирования являются  $\text{Li}_{2+x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}$  и  $\text{yLiAg}$ .

В другой работе [65] изучался уже не микроструктурный, а нанокompозитный электрод того же исходного состава:  $\text{Ag}_{0.364}\text{Sb}_{0.156}\text{Sn}_{0.480}$ .

При его циклировании (300 циклов) сохранялась практически постоянное значение удельной ёмкости, равное  $410 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . В работе большое внимание уделяется описанию способа приготовления электрода.

В работе при электрохимическом литировании анода на основе системы  $\text{Co-Mn-Sb}$  достигалась удельная ёмкость  $300 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  ( $1930 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$ ).

Новый композит  $\text{Ni-Sn}_x\text{Sb}$  изучался в работе [67]. При  $x = 2$  обратимая удельная ёмкость может достигать  $660 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Реально при циклировании, которое протекает стабильно, удельная ёмкость меньше на  $120 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Возможность применения сплавов тройной системы  $\text{Co-Sn-Sb}$  в качестве анодного материала ЛИА изучалась в работе [68], достигалась удельная ёмкость  $580 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Приготовление и исследование наноструктурированных сплавов системы  $\text{Cu-Sn-Sb}$  обсуждаются Вангом с соавторами [69]. При циклировании с плотностью тока  $0.1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  в интервале потенциалов от 0.02 до 1.50 В (относительно лития) после двадцатого цикла удельная ёмкость составляет  $490 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Общему рассмотрению механизма анодного процесса при использовании оксидных материалов в перезаряжаемых литиевых источниках тока посвящена работа Ли с соавторами [70]. Анодные нанокompозиты общей формулы  $\text{Sb-MO}_x\text{-C}$  ( $\text{M} - \text{Al, Ti или Mo}$ ) были синтезированы методом механо-химического восстановления  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  соответственно алюминием, титаном или молибденом в присутствии углерода (ацетиленовая сажа) [71]. Структура композитов исследована различными методами. Лучшие электрохимические характеристики были достигнуты с нанокompозитами, включающими  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В работах [72, 73] электрохимическим методом

были приготовлены и изучены покрытия наночастицами сурьмы и композита  $\text{Sb-Sb}_2\text{O}_3$  различной толщины для использования в качестве анодного материала в ЛИА. Анодным материалам с участием триоксида сурьмы посвящены также исследования [74, 75].

Приведённый выше перечень работ по использованию сурьмы, её сплавов и соединений в качестве анодного материала для ЛИА не претендует на полноту, а является лишь иллюстрацией большого внимания исследователей к этой тематике.

Наибольшее число работ связано с изучением возможности применения в качестве анодного материала интерметаллических соединений сурьмы [4-7, 10, 76-79]. Тем не менее, нельзя не отметить высокие результаты и хорошую циклируемость нанокомпозитов с участием триоксида сурьмы.

#### Список литературы к главе 9

1. Winter M., Besenhard J.O. // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 45. P. 31-50.
2. Zhao X.B., Cao G.S., Lv C.P. et al. // *J. Alloys Compounds*. 2001. V. 315. P. 265-269.
3. Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. // *J. Power Sources*. 2002. V. 105. P. 151-160.
4. Benedek R., Thackeray M.M. // *J. Power Sources*. 2002. V. 110. P. 406-411.
5. Thackeray M.M., Vaughan J.T., Johnson C.S. et al. // *J. Power Sources*. 2003. V. 113. P. 124-130.
6. Придатко К.И., Чуриков А.В. // *Электрохим. энергетика*. 2005. Т. 5, № 1. С. 16-29.
7. Park C.-M., Yoon S., Lee S.I. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154, N 10. P. A917-A920.
8. Hassoun J., Panero S., Scrosati B. // *Fuel. Cells*. 2009. N 3. P. 277-283.
9. Park C.-M., Kim J.-H., Kim H., Sohn H.-J. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 3115-3141.
10. Zhang W.-J. // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 13-24.
11. Кулова Т.Л. *Электрохимия*. 2013. Т. 49, № 1. С. 3-25.
12. Морачевский А.Г. // *Ж. прикл. химии*. 2015. Т. 88, № 11. С. 1521-1533; Morachevskii A.G. // *Russ. J. Applied Chem.* 2015. V. 88, 11. P. 1637-1649.
13. Saubanere M., Yahia M.B., Lemoigno F., Doublet M.-L. // *J. Power Sources*. 2015. V. 280. P. 695-702.

14. Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Электрохим. энергетика. 2016. Т. 16, № 3. С. 123-150.
15. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. // Научно-технич. ведомости СПбГТУ. 2016. № 1(238). С. 65-79.
16. Hassoun J., Derrien G., Panero S., Scrosati B. // J. Power Sources. 2008. V. 183. P. 339-343.
17. Fan L., Zhang J., Cui J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 3276-3280.
18. Bringelsson H., Eskhult J., Nyholm L. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19, N 5. P. 1170-1180.
19. Yang J., Winter V., Besenhard J.O. // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 281-287.
20. Jonsson B., Agren J. // Mater. Sci. Technol. 1986. V. 2. September. P. 913-916.
21. Yang J., Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. // Electrochem. Solid State Letters. 1999. V. 2, N 4. P. 161-163.
22. Besenhard J.O., Wachtler M., Wintler M. et al. // J. Power Sources. 1999. V. 81. P. 268-272.
23. Yang J., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O. // J. Electrochem Soc. 1999. V. 146, N 11. P. 4009-4013.
24. Yang J., Takeda Y., Imanishi T. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 133. P. 189-194.
25. Yang J., Takeda Y., Imanishi T. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 175-180.
26. Yang J., Takeda Y., Capiglia C. et al. // J. Power Sources. 2003. V. 119-121. P. 56-59.
27. Rom I., Wachtler M., Papst I. et al. // Solid State Ionics. 2001. V. 143. P. 329-336.
28. Li H., Zhu G., Huang X., Chen L. // J. Mater. Soc. 2000. V. 10. P. 693-696.
29. Li H., Shi L., Lu W. et al. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148, N 8. P. A915-A922.
30. Li H., Shi L., Wang Q. et al. // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 247-258.
31. Mukaibo H., Osaka T., Reale P. et al. // J. Power Sources. 2004. V. 132. P. 225-228.
32. Zhao H., Yin C., Guo H., Qiu W. // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. V. 9, N 6. P. A281-A284.
33. Zhao H., Yin C., Guo H. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 916-920.
34. Zhao H., Jiang C., He X., Ren J. // J. Power Sources. 2008. V. 184. P. 532-537.



35. Zhao H., Zhu Z., Yin C. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 110. P. 201-205.
36. Simonin L., Laffont U., Kelder E.M. // *J. Power Sources.* 2008. V. 180. P. 859-863.
37. Park C.-M., Sohn H.-J. // *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. P. 6367-6773.
38. Kamali A.R., Fray D.J. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011. V. 27. P. 14-24.
39. Johnson C.S., Vaughey J.T., Thackeray M.M. et al. // *Electrochem. Communic.* 2000. V. 2. P. 595-600.
40. Vaughey J.T., O'Hara J., Thackeray M.M. // *Electrochem. Solid-State Letters.* 2000. V. 3, N 1. P. 13-16.
41. Hewitt K.C., Beaulieu L.Y., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148, N 5. P. A402-A410.
42. Vaughey J.T., Johnson C.S., Kropf A.J. et al. // *J. Power Sources.* 2001. V. 97-98. P. 194-197.
43. Tostmann H., Kropf A.J., Johnson C.S. et al. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. 014106. P. 1-12.
44. Sarakonsri T., Johnson C.S., Hackney S.A., Thackeray M.M. // *J. Power Sources.* 2006. V. 153. P. 319-327.
45. Sijerndahl M., Bryngelsson H., Gustafsson T. et al. // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 4947-4955.
46. Baggetto L., Marszewski M., Gorka J. et al. // *J. Power Sources.* 2013. V. 243. P. 699-705.
47. Fransson L.M.L., Vaughey J.T., Benedek R. et al. // *Electrochem. Communic.* 2001. V. 3. P. 317-321.
48. Morcrette M., Larcher D., Tarascon J.M. et al. // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 5339-5345.
49. Matsuno S., Noji M., Nakajama M. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. A151-A157.
50. Nakajama M., Matsuno S., Shirakawa J., Wakiyama M. // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. A505-A511.
51. Zhao X.B., Cao G.S. // *Electrochim. Acta.* 2001. V. 46. P. 891-896.
52. Honda H., Sacaguchi H., Tanaka I., Esaka T. // *J. Power Sources.* 2003. V. 123. P. 216-221.
53. Vaughey J.T., Fransson L., Swinger H.A. et al. // *J. Power Sources.* 2003. V. 119-121. P. 64-68.
54. Xie J., Zhao X.B., Cao G.S. et al. // *Mater. Letters.* 2003. V. 57. P. 4673-4677.
55. Villeveille C., Fraise B., Womes M. et al. // *Power Sources.* 2009. V. 189. P. 324-330.
56. Xie J., Zhao X.B., Cao G.S. et al. // *J. Alloys Compounds.* 2005. V. 393. P. 283-286.

57. Villevieille C., Ionica-Bausquet C.-M., Ducourant B. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 172. P. 388-394.
58. Alcantara R., Fernandez-Madrigal F.J., Lavela P. et al. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 2517-2521.
59. Fernandez-Madrigal F.J., Lavela P., Perez-Vicente C., Tirado J.L. // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 501. P. 205-209.
60. Park C.-M., Sohn H.-J. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157, N 1. P. A46-A49.
61. Gomez-Camer J.L., Villevieille C., Novak P. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 13011-13016.
62. Baggetto L., Allcom E., Unocic R.R. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11163-11169.
63. Prihodchenko P.V., Gun J., Sladkevich S. et al. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 4750-4757.
64. Yin J., Wada M., Tanase S., Sakai T. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A867-A872.
65. Rönnebro E., Yin J., Kitano A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A152-A157.
66. Matsuno S., Nakayama M., Wakihara M. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. A61-A65.
67. Guo H., Zhao H., Jia X. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 921-926.
68. Tabuchi T., Hochgatterer N., Ogumi Z., Winter M. // J. Power Sources. 2009. V. 188. P. 552-557.
69. Wang F., Zhao M., Song X. // J. Power Sources. 2008. V. 175. P. 558-563.
70. Li H., Huang X., Chen L. // Solid State Ionics. 1999. V. 123. P. 189-197.
71. Yoon S., Manthiram A. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 3898-3904.
72. Bryngelsson H., Eskhult J., Nyholm L. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1170-1180.
73. Bryngelsson H., Eskhult J., Edström K., Nyholm L. // Electrochim. Acta. 2007. V. 53. P. 1062-1073.
74. Larcher D., Prakash A.S., Laffont L. et al. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153, N 9. P. A1778-A1787.
75. Xue M.Z., Fu Z.W. // Electrochem. Commun. 2006. V. 8. P. 1250-1256.
76. Huggins R.A. // Solid State Ionics. 1998. V. 113-115. P. 57-67.
77. Thackeray M.M., Vaughey J.T., Fransson L.M.L. // J. Metals (JOM). 2002. March. P. 20-23.
78. Larcher D., Beaulieu L.Y., Mao O. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147, N 5. P. 1703-1708.
79. Simonin L., Laffoni U., Tabrizi N. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 805-810.

## ГЛАВА 10

### АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУРЬМЫ, ЕЁ СОЕДИНЕНИЙ И СПЛАВОВ ДЛЯ НАТРИЙ – ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сурьма, её композиты с углеродом, соединения с другими элементами, сплавы сурьмы с различными металлами – все эти материалы изучаются и рассматриваются в качестве перспективных для использования в натрий-ионных аккумуляторах (отрицательные электроды). Из числа упоминавшихся обзорных работ, посвященных натрий-ионным аккумуляторам, применение сурьмы, её соединений и сплавов кратко рассмотрено в четырёх обзорах [1-4]. При этом в обзоре [1], опубликованном в 2014 г., к применению сурьмы в качестве анодного материала относятся всего три работы, опубликованные в 2012 г. В обзоре [2] и, особенно, [4] число работ, связанных с применением сурьмы, её соединений и сплавов значительно возросло. Для рассмотрения наиболее удобна классификация работ на основании объектов исследования.

*Сурьма и её композиты с углеродом.* Начиная с 2012, и в последующие годы этой тематике посвящено довольно большое число работ [5-20]. В работе [5] нанокompозит Sb-C готовился непосредственным смешением компонентов в шаровой мельнице. Обращаемая ёмкость электрода составляла  $610 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . В основе процесса лежит трёхэлектронная реакция образования  $\text{Na}_3\text{Sb}$  при разряде ионов натрия. Разряд ионов натрия и образование его антимонида следует рассматривать как единый электрохимический акт. Электрод при номинальной нагрузке после 100 циклов сохранял 94 % исходной ёмкости. Он может выдерживать нагрузку до  $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ . Механизм электрохимической реакции восстановления сурьмы изучался в работе [6]. Объектом исследования служил порошок кристаллической сурьмы микронных размеров с добавлением углеродных волокон для повышения электропроводимости. Отмечается, что первоначально образуется аморфная фаза  $\text{Na}_x\text{Sb}$ , которая в дальнейшем превращается в кристаллический антимонид натрия.

В работе [7] сопоставляется поведение сурьмяного электрода в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах, сопоставляются термодинамические и кинетические характеристики процессов внедрения в сурьму лития и натрия (lithiation and sodiation), обращается внимание на образование аморфной фазы  $\text{Na}_x\text{Sb}$ . Сопоставляются скорости диффузии в сурьму лития и натрия при комнатной температуре.

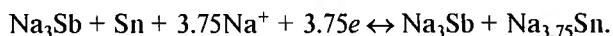
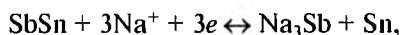
Высокие показатели были достигнуты в работе [8], в которой наночастицы сурьмы размером 30 нм были равномерно распределены по сетке углеродных волокон диаметром около 400 нм. Электроды обладали способностью к длительному циклированию с начальной ёмкостью  $422 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , которая после 300 циклов составляла  $350 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . По данным обзора [2] близкие результаты с использованием наночастиц сурьмы и углеродных материалов были достигнуты в работах [9, 10]. Так в работе Хоу с соавторами [1] была показана обратимая ёмкость  $542.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  с сохранением 97.6 % её после 100 циклов. В несколько более ранней работе Хоу и других [11] композит сурьмы с ацетиленовой сажей был приготовлен восстановлением  $\text{SbCl}_3$  боргидридом натрия, имел обратимую ёмкость  $473 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и выдержал 70 циклов практически без снижения ёмкости при величине тока  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ . Если пересчитать удельную ёмкость на 1 г сурьмы, содержащейся в композите, то получим величину ёмкости  $624 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что близко к теоретическому значению удельной ёмкости для соединения  $\text{Na}_3\text{Sb}$ .

В ряде работ [12-14] ультратонкий порошок кристаллической сурьмы помещался (капсулировался) в углеродную микросферу. Такая конструкция анодного материала позволяла получить высокие эксплуатационные характеристики. В частности, в работе Ву с соавторами [14] удалось достичь удельную ёмкость  $655 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , которая после 100 циклов составляла 93 % от первоначальной. Напомним, что возможные анодные материалы для НИА в зависимости от применяемого металла имеют такие значения теоретической удельной ёмкости (в  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ): Sn ( $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ , 847), Sb ( $\text{Na}_3\text{Sb}$ , 660), Ge ( $\text{Na}_3\text{Ge}$ , 1108), Pb ( $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ , 484).

В работах [15, 16] в создании нанокомпозитов Sb-C использованы нанокристаллическая сурьма и восстановленный оксид графена, однако достигнутые результаты не превосходили ранее полученные для композитов этой системы. Предпринимались попытки изготовления композитов сурьмы с углеродом, пригодных для циклирования при относительно высоких плотностях тока [17, 18]. В работе [17] применялись электроды сложной конструкции: на поверхности нанолитов углерода, допированного азотом, закреплялись наночастицы сурьмы. Зарядно-разрядные кривые при плотности тока  $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  сохраняли удельную ёмкость около  $220 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  в течение 180 циклов. Применялся также композит сурьмы с углеродными нанотрубками [18].

В работе [19] для нанокомпозита Sb-C при токе  $50 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  обратимая удельная ёмкость  $430.9 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  сохранялась свыше 100 циклов. Высокие показатели при использовании наностержневой сурьмы достигнуты в работе [20]. После 100 циклов при плотности тока  $0.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  удельная ёмкость составляла  $620 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , после 250 циклов сохранялась 84 % этой ёмкости (около  $520 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Даже при плотности тока 10 и  $20 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  исходная ёмкость составляла по данным этой работы 579.7 и  $557.7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Применение различных наноматериалов позволяет считать, что на основе композитов Sb-C могут быть созданы натрий-ионные аккумуляторы, работающие при высоких значениях тока (в  $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

*Сплавы сурьмы с оловом.* Из числа других анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов в период с 2012 по 2017 гг. наибольшее внимание уделялось композитам SnSb-C. Применению сплавов Sn-Sb, композитов на их основе с углеродными материалами посвящены работы [21-27]. В одной из первых работ в этом направлении [21] изучались процессы сплавообразования при использовании в качестве анодного материала нанокомпозита SnSb-C, причём при его изготовлении углерод применялся в виде сажи. Предполагается протекание следующих процессов:



Наличием этих процессов авторы [21] объясняют особенности, наблюдаемые на кривых напряжение-плотность тока, ёмкость-напряжение, ёмкость-число циклов. Наноккомпозит SnSb-C обладает достаточно высокой исходной ёмкостью ( $544 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), сохраняет 80 % ёмкости после 50 циклов. В работе [22] изучено электрохимическое поведение при длительном циклировании сплава SnSb, получаемого достаточно простым способом – смешением соответствующих количеств порошков олова и сурьмы в шаровой мельнице в атмосфере аргона. Образование соединения SnSb подтверждено методом дифракционного анализа. Изготовленный материал показал ёмкость  $700 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при величине тока  $11 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$  и  $500\text{--}550 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при токе  $111 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$ . В работе [23] дифракционным методом и методом спектроскопии Мессбауера изучен механизм реакции при анодной поляризации тонких плёнок SnSb. При полном разряде образуется соединение  $\text{Na}_3\text{Sb}$  в аморфном состоянии (температура 65 и 95 °C).

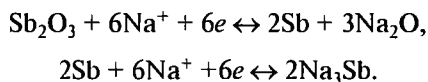
В работе [24] обсуждается целесообразность применения твёрдого электролита для разделения фаз в случае использования в качестве анодного материала композитов SnSb-пористый углерод.

В работах [25, 26] при изготовлении наноккомпозитов SnSb-C применялся графен. Не вдаваясь в детали работ, отметим, что в первой из них электрод обладал исходной ёмкостью  $360 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и после 100 циклов сохранял 71 % её, а во второй из работ ёмкость электрода была  $407 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и хорошо сохранялась в течение более чем 80 циклов. По данным работы [27] эффективной добавкой к анодному композиту SnSb-C является карбид титана TiC. Возможные соотношения компонентов: SnSb – 40 %, TiC – 40 %, C – 20 % в SnSb – 30 %, TiC – 40 %, C – 30 % (по массе).

Хорошие результаты получены при исследовании сложного композита – системы олово-германий-сурьма (в мас. % 50-25-25). При плотности тока  $85 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$  обратимая ёмкость составляет  $833 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , уменьшаясь до  $662 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 50 циклов. При плотности тока  $8.5 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$  обратимая ёмкость стабильно равна  $351 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

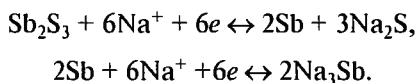
В работе [29] синтезированы из чистых компонентов и изучены методом дифракционного анализа при комнатной температуре 17 составов сплавов общей формулы  $\text{Na}_x\text{Sb}_y\text{Sn}_{1-x-y}$ . Каких-либо заключений термодинамического или электрохимического характера в работе не содержится.

*Анодные материалы на основе оксидов сурьмы.* В работах [30-32] содержатся сведения о применении оксидов сурьмы в качестве анодного материала для НИА. Оксид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  обладает ёмкостью  $550 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при плотности тока  $0.050 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ , после 200 циклов –  $444 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . При плотности тока  $5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  удельная ёмкость составляет  $265 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  [31]. Зарядно-разрядные процессы описываются следующим образом [32]:



Электрод на основе триоксида сурьмы показал стабильную ёмкость  $514 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 500 циклов при величине тока  $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ .

*Анодные материалы на основе сульфида сурьмы.* В работе [32] в качестве анодного материала изучался также сульфид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Протекающий при заряде и разряде процесс аналогичен указанному выше процессу с оксидом сурьмы:



При длительном циклировании были показаны очень высокие результаты. Теоретическая удельная ёмкость  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  составляет  $946 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

В другой, более ранней работе изучался наноккомпозит  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-C}$  [33]. При плотности тока  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  после 100 циклов сохранялась ёмкость  $699.1 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что соответствовало 95.7 % от исходной величины при заданном токе. При очень высокой плотности тока ( $3.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ ) удельная ёмкость достигала  $429 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

*Анодные материалы с участием различных сплавов.* Исследована возможность применения в качестве анодного материала для НИА целого ряда соединений и наноккомпозитов:  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  [34],  $\text{AlSb}$

[35],  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  [36],  $\text{FeSb}_2$  [37], системы  $\text{Ni-Sb}$  [38], сложных нанокompозитов  $\text{SiC-Sb-C}$  [39],  $\text{FeSb-TiC-C}$  [40].

Во всех случаях получены вполне удовлетворительные результаты по величине удельной ёмкости даже при циклировании с очень высокой плотностью тока. Так, например, электрод из  $\text{FeSb}_2$  имел удельную ёмкость 540 и 440  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  в течение 130 циклов при величине плотности тока 36 и 300  $\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$ . Нанокompозит  $\text{FeSb-TiC-C}$  очень хорошо циклировался даже при плотности тока 10  $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ . К сожалению, пока мало работ, иллюстрирующих совместимость тех или иных анодных или катодных материалов. Пока получены довольно скромные результаты для изученных макетов натрий-ионных аккумуляторов.

Широкое распространение наноструктурированных материалов позволяет сделать оптимистические прогнозы относительно перехода от литий-ионных к более дешёвым натрий-ионным аккумуляторам. Наноматериалы в значительной степени устраняют трудности, связанные с бóльшим ионным радиусом натрия по сравнению с литием.

Для анодных материалов на углеродной основе надёжно достигнута удельная ёмкость до 300  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , а для целого ряда других анодных материалов — до 450–500  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при достаточной в обоих случаях циклируемости даже при высоких плотностях тока.

#### Список литературы к главе 10

1. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11636–11682.
2. Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Электрохим. энергетика. 2016. Т. 16, № 3. С. 122–150.
3. Kim H., Kim H., Ding Z. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V/ 1600943. P. 1–38.
4. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3529–3614.
5. Qian J., Chen Y., Wu L. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 7070–7072.
6. Darwiche A., Marino C., Sougrati M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 20805–20811.



7. Baggetto L., Ganesh P., Sun C.-N. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 7985-7994.
8. Zhu Y., Han X., Xu Y. *et al.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 6378-6386.
9. Wu L., Hu X., Qian J. *et al.* // Energy Environ Sci. 2014. V. 7. P. 323-328.
10. Hou H., Jing M., Yang Y. *et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 284. P. 227-235.
11. Hou H., Yang Y., Zhu Y. *et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 146. P. 328-334.
12. Ko Y.N., Kang Y.C. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 12322-12324.
13. Wang M., Yang Z., Wang J. *et al.* // Small. 2015. V. 11. N 40. P. 5381-5387.
14. Wu L., Lu H., Xiao L. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 5708-5713.
15. Zhang Y., Xie J., Zhu T. *et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 204-212.
16. Nithya C., Gopukumar S. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 10516-10525.
17. Zhou X., Zhong Y., Yang M. *et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 12888-12891.
18. Zhou X., Dai Z., Bao J., Guo Y.-G. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 13727-13731.
19. Fan L., Zhang J., Cui J. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 3276-3280.
20. Liang L., Xu Y., Wang C. *et al.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 2954-2962.
21. Xiao L., Cao Y., Xiao J. *et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 3321-3323.
22. Darwiche A., Sougrati M., Fraisse B. *et al.* // Electrochem. Commun. 2013. V. 32. P. 18-21.
23. Baggetto L., Hah H.-Y., Jumas J.C. *et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 329-336.
24. Ji L., Gu M., Shao Y. *et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 2901-2908.
25. Li L., Seng K.H., Li D. *et al.* // Nano Research. 2014. V. 7. P. 1466-1476.
26. Ji L., Zhou W., Chabot V. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 24895-24901.
27. Kim I.T., Kim S.-O., Manthiram A. // J. Power Sources. 2014. V. 269. P. 848-854.
28. Farbod B., Cui K., Kalisvaart W.P. *et al.* // ACS Nano. 2014. V. 8, N 5. P. 4415-4429.
29. Martine M.I., Parzych G., Thoss F. *et al.* // Solid State Ionics. 2014. V. 268. P. 261-264.

30. Sun Q., Ren Q.-Q., Li H., Fu Z.-W. // *Electrochem. Commun.* 2011. V. 13. P. 1462-1464.
31. Hu M., Jiang Y., Sun W. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 19449-19455.
32. Liu S., Cai Z., Zhou J. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 9169-9176.
33. Hou H., Jing M., Huang Z. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 19362-19369.
34. Baggetto L., Allcorn E., Manthiram A., Veith G.M. // *Electrochem. Commun.* 2013. V. 27. P. 168-171.
35. Baggetto L., Marszewski M., Gorka J. et al. // *J. Power Sources.* 2013. V. 243. P. 699-705.
36. Baggetto L., Allcorn E., Unocic R.R. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 11163-11169.
37. Darwiche A., Toiron M., Sougrati M.T. et al. // *J. Power Sources.* 2015. V. 280. P. 588-592.
38. Liu J., Yang Z., Wang J. et al. // *Nano Energy.* 2015. V. 16. P. 389-398.
39. Wu L., Pei F., Mao R. et al. // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 87. P. 41-45.
40. Kim I.T., Allcorn E., Manthiram A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 12884-12889.

*Научное издание*

*Морачевский А. Г.*

*Демидов А. И.*

**ТЕРМОДИНАМИКА  
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ СПЛАВОВ СУРЬМЫ  
СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Компьютерная верстка *С. В. Горячевой*

Дизайн обложки *О. А. Костюшенко*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2; 95 3004 – научная и производственная литература

---

Подписано в печать 27.12.2018. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 9,25. Тираж 52. Заказ 17352b.

---

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре  
Политехнического университета.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14

