

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ А. И. ДЕМИДОВ

ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ ЛИТИЙ–ХАЛЬКОГЕН И НАТРИЙ–ХАЛЬКОГЕН

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

Санкт-Петербург
2017

А. Г. Морачевский А. И. Демидов

ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ ЛИТИЙ – ХАЛЬКОГЕН И НАТРИЙ – ХАЛЬКОГЕН

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



Санкт-Петербург
2017

ББК 24.53:24.57

М79

Морачевский А. Г. Термодинамика и электрохимия систем литий — халькоген и натрий — халькоген / А. Г. Морачевский, А. И. Демидов; под ред. д-ра техн. наук, проф. А. А. Поповича. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2017. — 203 с.

В настоящее время проявляется большой интерес к созданию перезаряжаемых химических источников тока (аккумуляторов) с высокими энергетическими показателями для транспортных средств, стационарных устройств для хранения энергии. В связи с этим публикуется большое число работ, посвященных изучению аккумуляторов на основе систем щелочной металл — халькоген. В книге суммированы и анализируются фазовые диаграммы, термодинамические свойства, результаты электрохимических исследований всего класса систем, образованных литием или натрием с халькогенами (S, Se, Te). Обсуждены основные направления исследований по созданию аккумуляторов, в которых используются системы, включающие литий или натрий и халькогены.

Книга содержит обширный материал справочного характера и может быть полезна инженерам, аспирантам, научным работникам, занимающимся исследованием систем этого класса или разработкой химических источников тока на основе систем щелочной металл — халькоген.

© Морачевский А. Г., Демидов А. И., 2017
© Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого, 2017

ISBN 978-5-7422-5928-2

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ.....	10
Список литературы к введению	18
1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЛИТИЯ И НАТРИЯ	22
1.1. Общая характеристика щелочных металлов	22
1.2. Термодинамические свойства лития	25
1.3. Термодинамические свойства натрия.....	29
Список литературы к главе 1	33
2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ХАЛЬКОГЕНОВ	35
2.1. Общая характеристика халькогенов	35
2.2. Термодинамические характеристики халькогенов в твёрдом и жидком состояниях	39
2.3. Сведения о степени чистоты халькогенов.....	42
2.3.1. Сера	42
2.3.2. Селен	43
2.3.3. Теллур.....	44
Список литературы к главе 2	45
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ – СЕРА	46
3.1. Система литий – сера	46
3.1.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства сульфида лития	46
3.1.2. Термодинамические свойства расплавов системы литий – сера	49
3.1.3. Физико-химические свойства расплавов системы литий – сера	52

3.1.4. Катодная поляризация серы в литийсодержащих расплавах.....	53
3.2. Система натрий – сера.....	55
3.2.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства полисульфидов натрия	55
3.2.2. Термодинамические свойства расплавов системы натрий – сера	59
3.2.3. Физико-химические свойства расплавов системы натрий – сера: плотность, поверхностное натяжение, электропроводимость.....	66
3.2.3.1. Плотность расплавленных полисульфидов натрия.....	66
3.2.3.2. Поверхностное натяжение расплавленных полисульфидов натрия	67
3.2.3.3. Электрическая проводимость расплавленных полисульфидов натрия	68
3.2.4. Потенциометрические исследования расплавленных полисульфидов натрия	73
3.2.5. Электродные процессы в полисульфидных расплавах..	75
3.2.6. Применение твёрдого электролита с кислородной проводимостью при изучении термодинамических свойств моносulfидов натрия	82
Список литературы к главе 3	84
4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ – СЕЛЕН.....	89
4.1. Система литий – селен	89
4.1.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства селенида лития	89
4.1.2. Термодинамические свойства расплавов системы литий – селен	91
4.1.4. Катодная поляризация жидкого селена в расплавленных электролитах	97
4.2. Система натрий – селен.....	98
4.2.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства селенидов натрия	98
4.2.2. Термодинамические свойства расплавов системы натрий – селен	101
Список литературы к главе 4	106

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ – ТЕЛЛУР	109
5.1. Система литий – теллур.....	109
5.1.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства теллуридов лития	109
5.1.2. Термодинамические свойства расплавов системы литий – теллур	111
5.1.3. Катодная поляризация теллура в литийсодержащих расплавах.....	115
5.2. Система натрия – теллур	119
5.2.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства теллуридов натрия	119
5.2.2. Термодинамические свойства расплавов системы натрия – теллур	122
5.2.3. Расчёт термодинамических свойств твёрдых фаз на основании данных о жидких сплавах и фазовой диаграмме системы натрия - теллур.....	129
5.2.4. Катодная поляризация теллура в натрий-содержащих расплавах.....	133
5.2.5. Структурные особенности жидких сплавов системы натрия – теллур	135
Список литературы к главе 5	137
6. ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ХАЛЬКОГЕНОВ.....	140
6.1. Трёхкомпонентные системы с участием лития	140
6.2. Трёхкомпонентные системы с участием натрия	146
Список литературы к главе 6	154
7. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ХАЛЬКОГЕНАМИ.....	155
7.1. Первичные химические источники тока с литиевым анодом	155
7.2. Тепловые (резервные) химические источники тока	158
7.3. Аккумулятор на основе системы литий – сера для комнатной температуры	160
7.4. Новый класс аккумуляторов на основе системы литий – селен для комнатной температуры	167

7.5. Среднетемпературный аккумулятор с натриевым анодом и твёрдым электролитом.....	169
7.5.1. Твёрдые электролиты с проводимостью по ионам натрия.....	169
7.5.2. Конструкция натрий-серного аккумулятора.....	173
7.5.3. Электрохимические процессы в натрий-серном аккумуляторе.....	175
7.5.4. Показатели натрий-серного аккумулятора, его преимущества, недостатки и перспективы.....	176
7.6. Исследования аккумуляторов на основе системы натрий – сера для комнатной температуры.....	179
7.7. Исследования аккумуляторов на основе системы натрий – селен	187
7.8. Применение теллура и его соединений в химических источниках тока с участием лития или натрия	188
7.8.1. Химические источники тока с расплавленным электролитом	188
7.8.2. Применение теллура и его соединений в перезаряжаемых химических источниках тока при комнатной температуре	189
7.9. Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом.....	192
Список литературы к главе 7	195

ПРЕДИСЛОВИЕ

В XXI веке резко возросло число публикуемых исследований в области совершенствования химических источников тока с применением лития или натрия в качестве отрицательного электрода (анода). Предложено большое число новых анодных и катодных материалов для литий-ионных источников тока последующих поколений. В самые последние годы (2012-2016) большой интерес проявляется к созданию вторичных источников тока на основе систем щелочной металл – халькоген ($\text{Li} - \text{S}$, $\text{Li} - \text{Se}$, $\text{Na} - \text{S}$, элементы с теллуром), пригодных для работы при комнатных температурах. В связи с новыми тенденциями мы посчитали целесообразным вслед за монографией о термодинамике сплавов лития с элементами подгруппы углерода* предложить вниманию широкого круга специалистов в области исследования и разработки новых химических источников тока данную монографию. Книга включает большой материал справочного характера и может быть полезна также тем, кто изучает природу жидких металлов и сплавов.

Монография состоит из введения и семи относительно небольших по объему глав. Во введении отмечаются особенности термодинамического поведения систем щелочной металл – халькоген в твёрдом и жидком состоянии, образование жидких сплавов с очень высокой степенью локальной упорядоченности. Образование соединений в этих системах сопровождается значительным изменением энергии Гиббса, соответственно могут быть получены весьма высокие значения теоретической удель-

*Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb); под ред. А.А. Поповича. Изд-во Политехн. ун-та, 2016.151 с.

ной энергии для источников тока на основе систем щелочной металл — халькоген.

В первой главе приведены сведения о термодинамических свойствах индивидуальных щелочных металлов — лития и натрия в удобной для расчётов форме в широком интервале температур. Во второй главе сведения аналогичного характера приведены о халькогенах: сере, селене и теллуре. Третья, четвёртая и пятая главы посвящены, соответственно, термодинамическим и электрохимическим свойствам двойных систем, образованных серой, селеном или теллуром с литием или натрием.

В шестой главе впервые в компактной форме приводятся результаты исследования пяти трехкомпонентных систем, содержащих литий или натрий и халькогены. Некоторые сведения ранее вообще не публиковались.

Седьмая глава содержит сведения о химических источниках тока различного назначения с литиевым или натриевым анодом и катодом, включающим один из халькогенов. Первичные химические источники тока различной ёмкости с литиевым анодом и апротонным безводным электролитом известны давно, широко применяются, многократно описаны. Мы привели для примера лишь очень кратко сведения только о тех электрохимических системах этого класса, катоды которых содержат халькоген. Вторичные химические источники тока на основе системы литий — сера применительно к комнатной температуре изучаются давно, признаются перспективными, но резкое увеличение числа публикаций и обнадёживающие результаты отмечаются только в последние 7–8 лет. По нашему мнению это в значительной мере связано с открывшимися возможностями использования новых углеродных материалов при конструировании катода. Наблюдается также быстрый рост числа публикаций, в которых описываются исследования источников тока на основе системы литий — селен. К числу крупных событий в электрохимической энергетике начала XXI века следует отнести успешные разработки аккумуляторов на основе системы натрий — сера для комнатных температур, появившихся в самые последние годы.

Данная монография, как следует из её названия, посвящена термодинамическим и электрохимическим исследованиям систем щелочной металл — халькоген. Заключительная седьмая глава содержит материал об источниках тока с литиевым или натриевым анодами соответственно. Эти сведения включены лишь для иллюстрации возможностей применения систем щелочной металл — халькоген в источниках тока. Какой-либо полноты охвата публикаций в области источников тока мы не пытались достигнуть.

Значительная часть исследований термодинамических свойств и электрохимического поведения систем щелочной металл — халькоген выполнена на кафедре физической химии ныне Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. В работах принимали участие сотрудники кафедры кандидаты технических наук Е.А. Майорова и Е.Б. Клебанов, кандидат химических наук Г.В. Бикина, аспиранты различных лет обучения: М.А. Быкова, О.И. Воробьева, Н.М. Романченко, Н.Г. Чекоев, В.С. Шаривкер, Г.П. Духанин, И.А. Симилов. Авторы монографии благодарны им за участие в сложных экспериментальных исследованиях систем, содержащих щелочные металлы и халькогены преимущественно в расплавленном состоянии.

ВВЕДЕНИЕ

Почти 120 лет назад Н.С. Курнаков, основатель крупнейшей в России научной школы в области неорганического материаловедения и химии металлов и сплавов, приступая к систематическому изучению фазовых диаграмм металлических систем, в статье «О взаимных соединениях металлов» [1] писал: «...особенно ясно выраженным стремлением к соединению обладают щелочные и щёлочноземельные металлы, как главные носители основных или металлических свойств. Их сочетания с Hg, Zn, Pb, Sn, Cd, Bi и другими тяжелыми металлами представляют несомненно самую характерную и наиболее резко определенную группу среди известных до сих пор взаимных сочетаний металлов. Как можно было ожидать на основании положения щелочных металлов в периодической системе, эта группа отличается необыкновенным разнообразием форм». Эта программная статья положила начало широкомасштабным исследованиям фаз переменного и постоянного состава в металлических системах в России. В последующих работах Н.С. Курнакова и его ближайших сотрудников и учеников были сформулированы представления о бертоллидах и дальтонидах, развито учение о диаграммах состав – свойство, заложены основы важнейшего раздела общей химии, получившего название «физико-химический анализ» [2-5].

Логическим продолжением изучения диаграмм состояния металлических систем явились исследования природы жидких сплавов, их термодинамических свойств и структуры, особенно характерные для второй половины XX века [6]. В середине прошлого века в Ленинградском политехническом институте, на кафедре общей химии, основанной в 1902 г. Н.С. Курнаковым и которой

он руководил до 1930 г., начались систематические исследования термодинамических свойств жидких металлических систем, содержащих натрий или калий [7]. Были изучены с помощью электрохимических методов термодинамические свойства жидких сплавов натрия с цинком, кадмием, ртутью, оловом, свинцом, сурьмой, висмутом, калия со ртутью, свинцом, ряда трёхкомпонентных систем. На основании результатов термодинамических исследований уточнены диаграммы состояния систем. Результаты были опубликованы в журнале «Успехи химии» [8], в других ведущих журналах (Докл. АН СССР, Ж. прикл. химии). Исследования были продолжены на кафедре физической химии того же института, изучались сплавы натрия с галлием, индием, таллием, трёхкомпонентные системы с участием этих металлов. Получен обширный материал справочного характера. В конце шестидесятых годов прошлого века были впервые изучены термодинамические свойства систем натрий – халькоген, начаты исследования сплавов лития с различными металлами. В дальнейшем изучены системы литий – халькоген, большинство систем исследовано впервые. Результаты исследований жидких двойных металлических систем и систем щелочной металл – халькоген вошли в известные зарубежные справочники термодинамической направленности (Hultgren R. et al. 1963, 1973; Mills K.C., 1974).

В те же годы на кафедре была существенно усовершенствована техника проведения поляризационных измерений, что позволило с высокой степенью надежности изучать термодинамику процессов сплавообразования при выделении щелочных металлов на различных жидких и твердых катодах.

На примере жидких сплавов щелочных металлов с элементами II-VI групп периодической системы (в короткопериодном варианте) особенно четко прослеживается идея о взаимосвязи жидкого состояния со структурой и свойствами твердой фазы. Эта идея, в наиболее общей форме высказанная Я.И.Френкелем почти 90 лет назад, несмотря на достигнутый прогресс в исследованиях структуры жидкого состояния, сохраняет своё научное и методологическое значение [9]. Следует также подчеркнуть несомнен-

ную взаимосвязь исходного жидкого состояния со свойствами и структурой получаемого из него твёрдого сплава [10].

Во второй половине XX века для описания концентрационной зависимости термодинамических функций жидких двойных металлических систем, особенно систем с сильным взаимодействием между компонентами, получили распространение модели, в основе которых лежат химические равновесия между образующимися в расплаве ассоциатами (кластерами, группировками, областями локального упорядочения) и исходными компонентами. Элементарные объёмы с ближним упорядочением рассматриваются как ассоциаты, имеющие вполне определённый стехиометрический состав, остальные атомы распределяются беспорядочно [11, 12]. Нет необходимости допускать существование индивидуальных молекул сложного состава. Достаточно принять, что «время жизни» ассоциатов на два-три порядка превышает время существования группировок при случайных столкновениях, флуктуациях или длительность контакта диффундирующих частиц. Предположение о существовании ассоциатов определённого состава, находящихся в равновесии с исходными атомами, позволяет описать концентрационные и температурные зависимости функций, характеризующих процесс смешения компонентов с образованием жидкого сплава.

Ранее уже отмечалось [6], что такой подход к пониманию природы растворов любого происхождения сформировался, в частности, в работах российских физико-химиков, много внимания уделявших растворам, в конце XIX — начале XX веков под влиянием работ и идей Д.И. Менделеева. Один из его ближайших учеников, Д.П. Коновалов, отмечал: «Вся совокупность тепловых явлений даёт основание рассматривать...растворы... как системы подвижных равновесий определенных соединений». В.Ф. Тимофеев, изучая теплоты смешения неводных систем, приходит к выводу, что при образовании раствора «...происходит ассоциация разнородных молекул в сложные комплексы, более или менее устойчивые» [6]. Допуская идеальное поведение смеси ассоциатов и исходных компонентов, в ассоциаты не связанных, на основании закона

действующих масс были выведены уравнения для расчёта парциальных давлений при димеризации одного из компонентов и в случае образования ассоциата эквимольного состава (типа АВ). В первом случае наблюдаются для системы в целом положительные отклонения от идеального поведения, а во втором — отрицательные.

В современном виде модель *идеального ассоциированного раствора* (ИАР) обсуждена в монографии Пригожина и Дефэя [13]. Согласно модели в растворе устанавливается химическое равновесие между исходными компонентами и образующимися ассоциатами. В первом приближении раствор, состоящий из ассоциатов и исходных компонентов можно считать идеальным, поскольку энергия взаимодействия между его частицами значительно меньше энергии образования ассоциативных комплексов, таким образом, сильные взаимодействия между компонентами, ведущие к значительным отклонениям всей системы от идеального поведения, формально исключаются из рассмотрения. Энергетические и энтропийные характеристики образования ассоциатов неявно учитываются через константу равновесия реакции комплексообразования и зависимость этой константы от температуры. Центральная задача — выбор состава и числа ассоциатов.

Всё это подробно и с конкретными примерами рассмотрено в работе [6]. При применении модели ИАР к системам с отрицательными отклонениями от идеального поведения часто исходят из состава соединений, имеющихся в твёрдой фазе, однако, при этом надо иметь в виду, что наиболее вероятно образование ассоциатов, состоящих из 2-4 атомов (AB , AB_2 , AB_3), лишь в отдельных случаях имеет смысл предполагать наличие более сложных структур AB_4 , AB_5 , A_3B_2 . Многие исследователи справедливо полагают, что в жидких металлических системах нереально образование большого числа сортов ассоциатов. Математическая сторона нахождения термодинамических параметров образующихся ассоциатов и констант равновесия на основании минимального объема экспериментальных данных изложена в монографии [14] и в работах [15-19].

Жидкие сплавы систем щелочной металл — халькоген представляют большой интерес для изучения природы жидкого состояния, для них характерно сильное взаимодействие между компонентами в жидком состоянии, образование в расплавах структурных группировок [20, 21].

В начале второй половины XX века в связи с ускоренным развитием целого ряда областей новой техники, появлением новых автономных объектов, усложнившейся энергетической обстановкой, экологическими проблемами резко возросла потребность в химических источниках тока (ХИТ) с высокими электрохимическими характеристиками. Серийно выпускаемые в то время ХИТ, гальванические элементы и аккумуляторы, часть которых была разработана еще в XIX веке, совершенствовались, модернизировались, но все изменения не носили принципиального характера.

Академик А.Н. Фрумкин в 1975 г. в своём знаменитом «Слове о пользе электрохимии» [22] отмечал: «Электрохимическая промышленность была долгое время консервативна. Свинцовый аккумулятор предложил в 1859 г. Планте... Элемент Лекланше, использующий пару $Zn - MnO_2$... появился в 1865 г». В том же докладе [22] А.Н. Фрумкин в числе наиболее перспективных электрохимических систем для ХИТ высокой мощности назвал системы литий — хлор и натрий — сера. Выдающийся ученый считал создание новых ХИТ одной из важнейших задач прикладной электрохимии, видя особую перспективу в использовании щелочных металлов, апротонных растворителей, твёрдых электролитов, халькогенов.

Относя электрохимию к числу разделов химической физики, А.Н. Фрумкин одновременно подчеркивал самую тесную связь электрохимии с химической термодинамикой, указывал, что «... при создании источников тока основной задачей является возможное снижение отклонения состояния работающей системы от условий равновесия» [22].

Основные требования к новым электрохимическим системам для ХИТ можно сформулировать следующим образом: высокие

значения удельной энергии (отношение отдаваемой энергии на единицу массы или объема ХИТ), высокие мощность (произведение тока на напряжение) и удельная мощность, высокая ёмкость (количество электричества, отдаваемое ХИТ при разряде от начального до конечного напряжения). Возникал также ряд требований специального характера (напряжение разомкнутой цепи, длительность хранения, интервал температур при эксплуатации и др.).

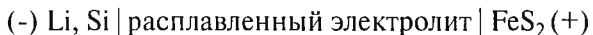
Основной характеристикой любой электрохимической системы, предполагаемой для использования в ХИТ, является теоретическая величина удельной энергии ($W_{\text{теор}}$, Вт \times ч \times кг $^{-1}$), обусловленная величиной изменения энергии Гиббса (ΔG) реакции, протекающей в гальваническом элементе, и суммой масс реагирующих веществ ($\sum m_i$):

$$W_{\text{теор}} = -\frac{\Delta G}{\sum m_i}.$$

Высокие значения удельной энергии могут быть достигнуты при реализации в ХИТ реакции между щелочными металлами, прежде всего литием и натрием, как самыми легкими, и халькогенами. Применение щелочных металлов требует поиска и использования электролитов, не вступающих во взаимодействие с этими металлами. Для достижения высокой удельной мощности следует применять расплавленные электролиты различного происхождения, имеющие чисто ионную проводимость или твердые электролиты, которые при температуре эксплуатации ХИТ обладают достаточно высокой чисто ионной проводимостью.

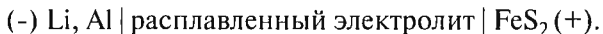
Одним из первых объектов исследований стал литий-серный аккумулятор с расплавленным электролитом, в качестве которого служили эвтектические смеси LiCl – KCl (т.пл. 352 °C) или LiF – LiCl – LiI (т.пл. 341 °C). Теоретическая удельная энергия была рекордно высокой – 2680 Вт \times ч \times кг $^{-1}$, напряжение разомкнутой цепи до 2.3 В [23]. В дальнейшем вместо жидкого литиевого анода стали применять сплавы Li – Al [24], Li – Si [25], Li – Ge [26]. Вместо серы – сульфиды или другие серосодержащие соединения.

Система:



в настоящее время применяется в качестве резервного (теплового) источника тока в ракетной технике [27, 28]. Применение вместо жидкого лития его сплавов в твёрдом состоянии лишь немного уменьшает величину ЭДС ХИТ, но существенно облегчает их конструирование. На первых этапах использования лития в средне-температурных ХИТ с расплавленным электролитом в качестве катодного материала наряду с серой применяли также свинец, висмут, селен, теллур [23, 29].

Весьма подробно изучен среднетемпературный аккумулятор



Достиженные электрохимические характеристики аккумулятора приводятся в монографии Кедринского [30], в справочнике [31].

Проблемы, связанные с применением ХИТ с литиевым анодом и катодом на основе соединений серы (CuS , FeS_2 , MoS , TiO_2 , SOCl_2 , SO_2 , SO_2Cl_2), рассмотрены в большом числе обобщающих работ [30–36]. Особое внимание проявляется к системе литий – сера, продолжаются исследования, направленные на создание аккумулятора на её основе при значительно более низких температурах с различными электролитами. Число исследований литий-серного аккумулятора при температурах близких к комнатной значительно возросло в последние пять лет, предлагаются различные конструкции катода с участием углеродных материалов [37–41].

Основные трудности при конструировании аккумуляторов на основе системы $\text{Li} - \text{S}$ связаны с образованием в ходе разряда полисульфидных ионов S_n^{2-} , растворимых во многих электролитах, а также с крайне низкой проводимостью серы. Реально это ведет к быстрому снижению емкости в процессе циклирования, низкой степени использования серы, высокому саморазряду [42]. В этой же работе отмечается перспективность использования в качестве

катодных материалов селена и теллура. Являясь полупроводниками, они обладают более высокой электронной проводимостью по сравнению с серой и достаточно высокой теоретической емкостью на единицу объема: 1630 и 1280 мА×ч×см⁻³. Отмечается ряд других преимуществ селена и теллура как катодных материалов по сравнению с серой [42, 43].

Несколько раньше в работе [44], выполненной в Аргоннской национальной лаборатории (США), был описан по существу новый класс литиевых и натриевых перезаряжаемых батарей, основанных на применении селена или композита селен – сера в качестве положительного электрода, отмечаются достоинства нового класса ХИТ. Предлагается использовать углеродные нанотрубки, содержащие Se или SeS₂ (Se – C или SeS₂ – C) в качестве катодного материала и литиевый или натриевый аноды. В последующие годы (2013 – 2016) было опубликовано большое число работ, в которых преимущественно изучались ХИТ на основе системы Li – Se. В то же время надо иметь в виду, что литий значительно дороже натрия и запасы литиевого сырья в природе довольно ограниченные.

Системы Li – Se и Na – Se пригодны также для другого нового класса ХИТ – с реакционно формирующимся электролитом [45]. Современные перспективы применения систем Li – Se и Na – Se в химических источниках тока, направления исследований в этой области рассмотрены в обзоре [43].

Еще в конце шестидесятых годов прошлого века фирма «Форд» в США, а затем фирмы и исследовательские центры в других странах начали разработку натрий-серного (сернонатриевого) аккумулятора, предназначенного, прежде всего, для электромобилей, выравнивания графика нагрузок в энергосистемах, а также для космических устройств [21, 31, 46-49]. Использовался твердый электролит, полиалюминат натрия, известный под названием β-глинозём. Теоретическая удельная энергия системы Na – S составляет 760 Вт×ч×кг⁻¹, ЭДС разомкнутой цепи 1.90-2.0 В, рабочая температура 320-350 °С, исходя из электропроводимости β-глинозёма и фазовой диаграммы системы Na – S. Цепь может быть записана следующим образом:

(-) Na | β -глинозём | Na_2S_x , S, C (+)

К концу XX века ведущие фирмы ряда стран – США, Великобритании, Германии, Японии – достигли определенных успехов в создании образцов натрий-серных аккумуляторов с требуемыми эксплуатационными характеристиками, сроком службы, надежностью и безопасностью, однако ожидаемого широкого распространения, прежде всего для транспортных средств, натрий-серный аккумулятор не получил [31, 50]. В самые последние годы в связи с появлением новых модификаций углерода (углеродные нанотрубки, графен), легкоплавких электролитов («ионные жидкости»), полимерных электролитов интерес к созданию аккумуляторов на основе системы натрий – сера значительно вырос, укажем лишь несколько работ в этой области [51-55].

Основной задачей данной монографии является суммирование и анализ результатов исследований термодинамических свойств и электрохимического поведения в различных средах сплавов систем щелочной металл – халькоген в твердом и жидком состоянии. Тем не менее, мы посчитали целесообразным включить краткие сведения об основных направлениях конструирования химических источников тока на основе систем, образованных литием или натрием с серой, селеном или теллуром. По нашим оценкам в последние годы (2012-2016) интерес к оптимизации аккумуляторов на основе систем литий – сера, натрий – сера, литий – селен очень велик.

Список литературы к введению

1. Курнаков Н.С. Собр. избранных работ. В 2-х томах. Т. 2. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1938. С. 5-23.
2. Шукарев С.А. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1947. № 5. С. 5-25.
3. Усанович М.И. Из истории химии. Очерки из жизни и деятельности выдающихся ученых. Алматы: Казахск. ун-т, 2004. 328 с.
4. Морачевский А.Г. Академик Николай Семенович Курнаков и его научная школа. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 99 с.
5. Морачевский А.Г. Химия и химики в Политехническом институте. Санкт-Петербург, Петроград, Ленинград. 1902-1930 гг. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 288 с.

6. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов. СПб.: Изд-во «Лань», 2016. 240 с.
7. Морачевский А.Г. Мой путь в науку. СПб.: Химиздат, 2012. 160 с.
8. Алабышев А.Ф., Лантратов М.Ф., Морачевский А.Г. // Успехи химии. 1958. Т. 27, № 8. С. 921-937.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
10. Ватолин Н.А. // Расплавы. 1987. № 5. С. 5-17.
11. Морачевский А.Г., Майорова Е.А. // Физико-химические исследования металлургических процессов. Межвуз. сб. УПИ им. С.М. Кирова. Свердловск, 1980. С. 36-50.
12. Морачевский А.Г., Козин Л.Ф. // Термодинамика и материаловедение полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. М.: Металлургия, 1992. С. 53-75.
13. Пригожин И., Деффэ Р. Химическая термодинамика. 2-е изд. / Пер. с англ. Под ред. В.А. Михайлова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 533 с.
14. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 335 с.
15. Wasai K., Mukai K. // J. Japan Inst. Metals. 1981. V. 45, № 6. P. 593-692.
16. Wasai K., Mukai K. // J. Japan Inst. Metals. 1982. V. 46, № 3. P. 266-274.
17. Мокриевич А.Г. Анализ и реализация методов компьютерного моделирования в термодинамике жидких сплавов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1989. 17 с.
18. Мокриевич А.Г., Морачевский А.Г., Майорова Е.А. // Ж. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 5. С. 981-985.
19. Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. // Ж. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 7. С. 1441-1447.
20. Морачевский А.Г., Демидов А.И. // Ж. физич. химии. 1983. Т. 57, № 9. С. 2113-2128.
21. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 9. С. 1409-1426.
22. Фрумкин А.Н. Избранные труды. Электродные процессы. М.: Наука, 1987. С. 24-30.
23. Демидов А.И., Морачевский А.Г. // Физико-химические исследования в технологических процессах. Межвуз. сб. Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1977. С. 46-57.

24. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 4. С. 529-546.
25. Морачевский А.Г., Демидов А.И. // Ж. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 4. С. 513-533.
26. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 10. С. 1236-1247.
27. Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. V. 183. P. 388-398.
28. Денискин А.Г. // Автономная энергетика. 2014. № 32. С. 46-51.
29. Marassi R., Zamponi S., Berrettoni M. // Molten Salt Chemistry / Eds.: G. Mamantov, R Marassi. Reidel Publ. Comp., 1987. P. 491-515.
30. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
31. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина и А.М. Скундина. М.: Моск. энергетич. ин-т (МЭИ), 2003. 740 с.
32. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 342-349.
33. Львов А.Л. // Соросовский образоват. журн. 2001. Т. 7, № 3. С. 45-51.
34. Коровин Н.В. // Электрохим. энергетика. 2003. Т. 3, № 4. С. 143-168.
35. Scrosati B., Garche J. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 2419-2430.
36. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. // Научно-техн. ведомости СПбГПУ. 2016. № 1(238). С. 65-79.
37. Yin Y.-X., Xin S., Guo Y.-G., Wan L.-J. // Angew. Chem., Intern. Ed. 2013. Bd. 52. S. 13186-13200.
38. Kim H., Jeong G., Kim Y.-U. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 9011-9034.
39. Kim J.G., Son B., Mukherjee S. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 282. P. 299-322.
40. Lin Z., Liang C. // J. Mater. Chemistry A. 2015. V. 3. P. 936-958.
41. Rosenman A., Markevich E., Salitra G. et al. // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. 1500212 (P. 1-21).
42. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. // Mater. Today. 2015. V. 18, № 5. P. A252-A264.
43. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 7. С. 846-856.
44. Abouimrane A., Dambournet D., Chapman K.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. (JACS). 2012. V. 134, № 4. P. 4505-4508.
45. Тазетдинов Р.Г., Тибрин Г.С. Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом. М.: Изд-во Моск. авиац. ин-та (МАИ), 2013. 172 с.
46. Грэтч С., Петроццелли Дж., Тишер Р. и др. // Прямое преобразование энергии. Вопросы космической энергетики. М.: Мир, 1975. С. 80-86.

47. Зеленин С.Н., Чемоданова А.Н., Агзибекова Л.О. , Хотина Г.К. Состояние разработок серионатриевых аккумуляторов за рубежом. М.: Информэлектро, 1987. 36 с.
48. Садуорс Дж., Тилли А. Серонатриевые аккумуляторы / Пер. с англ. Под ред. С.Н.Зеленина. М.: Мир, 1988. 672 с.
49. Морачевский А.Г. // Научно-технич. ведомости СПбГТУ. 1999. № 2. С. 30-36.
50. Sudworth J.L. // Phil. Trans. Royal Soc. A (London). 1996. V. 354. P. 1595-1612.
51. Bauer I., Kohl MZ., Althues H., Kaskel S. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3208-3210.
52. Yu X., Manthiram A. // J. Phys. Chem. Letters. 2014. V. 5. P. 1943-1947.
53. Adelhelm P., Hartmann P., Bender C.L. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 1016-1055.
54. Yu X., Manthiram A.// Chemistry Mater. 2016. V. 28. P. 896-905.
55. Kim I., Pank J.-Y., Kim C.H. et al. // J. Power Sources. 2016. V. 301. P. 332-337.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

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 были известны ещё в глубокой древности, в виде металла его впервые получил английский химик Г. Дэви в 1807 г. электролизом расплавленного гидроксида. 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 Li_2O .

Литий по своей распространенности в земной коре, $1.8 \times 10^{-3}\%$ (по массе) относится к числу редких элементов, наиболее важным минералом является уже упоминавшийся сподумен.

Натрий (2.27%) – пятый из числа наиболее распространенных металлов в земной коре (после алюминия, железа, кальция и магния). Атомные свойства лития и натрия приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Атомные свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na
Атомный номер	3	11
Число природных изотопов	2	1
Атомная масса	6.94	22.99
Электронная конфигурация	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$
Энергия ионизации, $\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	520.2	495.8
Сродство к электрону, $\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	59.8	52.9
Металлический радиус, нм	0.152	0.186
Ионный радиус к.ч. б, нм	0.076	0.102

В табл. 1.2 сопоставлены некоторые физические свойства лития и натрия.

Таблица 1.2

Физические свойства лития и натрия

Свойство	Li	Na
$T_{\text{пл}}, \text{ K}$	453.7	371
$T_{\text{кип}}, \text{ K}$	1620	1170.5
Плотность, 293 K, г×см ⁻³	0.534	0.968
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$	2.93	2.64
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$	148	99
$\Delta H_{\text{обр. одноат. газа}}, \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$	162	108
Молярный объем, см ³ ×моль ⁻¹	13.10	23.80

Относительно большой молярный объем и низкая величина энергии ионизации атомов обуславливают характерные особенности всей группы щелочных металлов [1]. Слабая связь единственного валентного электрона приводит к низким температурам плавления и кипения, низким значениям плотности, теплот сублимации, испарения и ионизации. Элементы группы щелочных металлов имеют большие атомный и ионный радиусы, очень высокие тепло- и электропроводность. 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 твёрдом состоянии.

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.

Следует, однако, отметить, что всё изложенное о свойствах щелочных металлов в полной мере относится к натрию, но не к литию. 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].

Литий и натрий 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 электро-

нов (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 соответствует галогениды щелочных металлов.

При описании термодинамических свойств индивидуальных щелочных металлов в виде таблиц приводятся справочные данные, содержащиеся в издании Геологической службы США (1995 г.) [2]. Приводятся 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 расчетов рассмотрено в справочнике [3] и в учебном пособии [4].

Таблица 1.3

Термодинамические характеристики лития [2]

T, K	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹			
298.15	24.62	29.09	0.00	29.09
300	24.67	29.24	0.15	29.08
400	27.61	36.70	6.62	30.08
453.7	29.39	40.29	9.21	31.08
453.7	30.39	46.90	15.82	31.08
500	30.13	49.84	17.16	32.69
600	29.54	55.28	19.27	36.01
700	28.99	59.79	20.70	39.10

Т, К	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$-\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹			
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

В табл. 1.4 приводятся данные о теплоемкости лития C_p° , изменении энтальпии $H_T^\circ - H_0^\circ$, абсолютной энтропии S_T° и величине энергии Гиббса: $G_T^\circ = H_T^\circ - TS_T^\circ$, полученные 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.

Таблица 1.4

Термодинамические характеристики лития [5]

Т, К	C_p° , Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж×моль ⁻¹ ×	S_T° , Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹	$-G_T^\circ$, кДж×моль ⁻¹
298.15	24.86	4.632	29.12	4.050
300	24.88	4.678	29.27	4.104

T, K	C_p° , Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж×моль ⁻¹	S_T° , Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹	$-G_T^\circ$, кДж×моль ⁻¹
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. 1.5. 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 оценивается в $\pm 1\%$, увеличиваясь для более высоких температур до 2-3%. Для температур ниже 1000 К данные о давлении пара получены расчетным путем исходя из температурной зависимости $P = f(T)$ выведенной на основании данных для более высоких температур. В табл. 1.5 ограничиваемся данными о давлении насыщенного пара до 1600 К.

Таблица 1.5

Давление насыщенного пара лития [5]

T, K	P, МПа	T, K	P, МПа
298.15	6.60×10^{-24}	1000	1.036×10^{-4}
300	9.81×10^{-24}	1100	5.374×10^{-4}

T, K	$P, \text{МПа}$	T, K	$P, \text{МПа}$
$T_{\text{пл}}$	2.408×10^{-14}	1200	2.111×10^{-3}
500	1.079×10^{-12}	1300	6.710×10^{-3}
600	5.195×10^{-10}	1400	1.807×10^{-2}
700	4.165×10^{-8}	1500	4.264×10^{-2}
800	1.096×10^{-6}	1600	9.048×10^{-2}
900	1.378×10^{-5}		

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	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$
$T_{\text{пл}}$	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:

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

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

$T, \text{K}:$	273	323	373	459	573	1083
$C_p, \text{Дж} \times \text{кг}^{-1} \times \text{K}^{-1}:$	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	$\sigma, \text{мН} \times \text{м}^{-1}$	T, K	$\sigma, \text{мН} \times \text{м}^{-1}$	T, K	$\sigma, \text{мН} \times \text{м}^{-1}$
$T_{\text{пл}}$	406.9	800	358.8	1200	291.2
500	401.4	900	342.6	1300	273.8
600	388.4	1000	325.8	1400	256.8
700	374.1	1100	308.6	1500	240.2

Зависимость поверхностного натяжения жидкого лития от температуры описывается уравнением (σ , $\text{мН} \times \text{м}^{-1}$, T в K):

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

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.

Таблица 1.8

Термодинамические характеристики натрия [2]

T, K	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	$\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times K^{-1}$			
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

T, К	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹			
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

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 1.9

Термодинамические характеристики натрия [5]

T, К	C_p° , Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж×моль ⁻¹ ×	S_T° , Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹	$-G_T^\circ$, кДж×моль ⁻¹ ×
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

T, K	$C_p^\circ,$ Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹	$H_T^\circ - H_0^\circ,$ кДж×моль ⁻¹	$S_T^\circ,$ Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹	$-G_T^\circ,$ кДж×моль ⁻¹
371.02	31.80	11.21	64.75	12.81
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	3.283×10^{-15}	900	5.135×10^{-3}
300	4.289×10^{-15}	1000	1.977×10^{-2}
$T_{\text{пл}}$	1.544×10^{-11}	1100	5.939×10^{-2}
400	1.795×10^{-10}	1200	1.482×10^{-1}
500	9.236×10^{-8}	1300	3.210×10^{-1}
600	5.720×10^{-6}	1400	6.217×10^{-1}
700	1.068×10^{-4}	1500	1.101
800	9.472×10^{-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):

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

Натрий в парах частично димеризован. При 400 К в парах содержится лишь 0.1% 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, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$
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, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$
$T_{\text{пл}}$	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, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	T, K	$d, \text{г} \times \text{см}^{-3}$
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.

Поверхностное натяжение жидкого натрия

T, K	$\sigma, \text{мН} \times \text{м}^{-1}$	T, K	$\sigma, \text{мН} \times \text{м}^{-1}$	T, K	$\sigma, \text{мН} \times \text{м}^{-1}$
$T_{\text{пл}}$	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 [17].

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. Жидкометаллические 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. 263 с.

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., Сквородько 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.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ХАЛЬКОГЕНОВ

2.1. Общая характеристика халькогенов

Элементы VIA группы короткопериодного варианта периодической системы Д.И. Менделеева или 16 группы её длиннопериодного варианта — сера, селен и теллур — обычно выделяются в отдельную группу под названием халькогены. Все они имеют одинаковые валентные оболочки: $3s^23p^4$ (сера) $4s^24p^4$ (селен), $5s^25p^4$ (теллур).

Содержание серы в земной коре по современным оценкам составляет 0.0340 мас.%, преимущественно в виде соединений. Она занимает шестнадцатое место по распространенности среди химических элементов вслед за барием (0.0390%) и стронцием (0.0384%). Сера известна как в виде элемента, так и соединений с глубокой древности. В природе существуют три важных промышленных источника добычи серы: элементарная сера (простое вещество), сероводород, H_2S , в природном газе и в сырой нефти, сульфидная сера в пирите FeS_2 и многочисленных сульфидных минералах. Широко распространена в природе сера в виде сульфатов, прежде всего в виде мирабилита $NaSO_4 \times 10H_2O$ (глауберова соль), гипса $CaSO_4 \times 2H_2O$. В виде сульфатов натрия, калия, магния и других элементов сера содержится в водах мирового океана (0.08-0.09 мас.%) [1].

Согласно ГОСТу 127-76 в зависимости от применяемого сырья серу делят на природную (из серных руд) и газовую (из сероводорода и диоксида серы) [2]. Мировое производство серы исчисляется миллионами тонн в год.

Селен был открыт в 1817 г. шведскими учёными Й. Берцелиусом и Ю. Ганом при исследовании шламов сернокислотного производства. Содержание в земной коре составляет приблизительно

5×10^{-6} мас.%, он занимает по распространенности 66-ое место (содержание селена близко к содержанию таких металлов, как серебро, ртуть, палладий).

Теллур был открыт несколько раньше, чем селен, в 1782 г. австрийским химиком и минералогом Ф. Мюллером фон Райхенштейном. Своё название элемент получил позднее, в 1798 г., после исследования его химии также австрийским химиком М. Клапротом, ранее открывшим цирконий и уран. Содержание теллура в земной коре приблизительно 2×10^{-7} мас.%, что сопоставимо с содержанием золота или иридия. Следует отметить, что имеющиеся в различных справочниках и других источниках сведения о распространенности в природе тех или иных элементов существенно различаются. Приводимые здесь данные заимствованы из книги Н. Гринвуда и А. Ерншо [1].

По принятой, весьма условной, технической классификации редких элементов [3] селен и теллур, вместе с рядом других элементов (галлий, индий, таллий, германий, рений) относятся к категории рассеянных редких элементов. Объединяющий признак группы — рассеянность элементов в земной коре. Большей частью рассеянные элементы находятся в форме изоморфной примеси в малых концентрациях в решетках других минералов и извлекаются попутно из отходов металлургических и химических производств. Важный источник селена и теллура — анодные шламы медеэлектролитных производств [4].

Атомные свойства халькогенов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Атомные свойства серы, селена и теллура

Свойства	S	Se	Te
Атомный номер	16	34	52
Число природных изотопов	4	6	8
Атомная масса	32.066	78.96	127.60
Электронная конфигурация	[Ne]3s ² p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Энергия ионизации, кДж×моль ⁻¹	999.30	940.7	869.0
Электроотрицательность по Полингу	2.5	2.4	2.1

Из четырех изотопов серы самым распространенным является изотоп ^{32}S (95.02%). Помимо этого сера имеет не менее девяти радиоактивных изотопов, самым долгоживущим из которых является ^{35}S (период полураспада 87.5 суток, β -излучение). Самый тяжелый из шести изотопов селена, ^{82}Se (8.73%) на самом деле обладает очень слабым β -излучением, период полураспада 1.4×10^{20} лет. Из числа изотопов теллура наиболее распространены два: ^{130}Te (33.87%) и ^{128}Te (7.63%). Подробные сведения об изотопах халькогенов содержатся в работе [1].

Следует кратко остановиться на аллотропных формах и особенностях кристаллической структуры халькогенов. По разнообразию молекулярных форм сера уступает только углероду, особенно после открытия бесчисленных фуллереновых кластеров.

Обычная и наиболее устойчивая аллотропная форма серы – ромбическая α -форма желтого цвета, в которую постепенно превращаются при комнатной температуре все другие модификации. В 1935 г. рентгенографически было установлено, что молекула ромбической серы, состоящая из восьми атомов S_8 , имеет циклическую структуру. Начиная с 368.5 К α - S_8 становится неустойчивой по отношению к β -моноклинной форме, в которой упаковка молекулы S_8 становится совсем другой. Для перехода одной аллотропной формы серы в другую обычно указывают температуру 392.8 К, однако реально переход $\alpha \rightarrow \beta$ совершается в некотором интервале температур. Подробное рассмотрение сложных в кристаллохимическом отношении модификаций серы не входит в нашу задачу. Их детальное описание содержится в работе [1]. Данные о давлении насыщенного пара над твердой и жидкой серой приведены в табл. 2.2. [1].

Таблица 2.2

Давление пара над твердой (S_8 , α) и над жидкой серой

P , мм рт. ст.	T , °C	T , К	P , атм	T , °C	T , К
10^{-5}	39.0	312.15	1	444.61	717.76
10^{-3}	81.1	354.25	2	495	768
10^{-1}	141	414.15	5	574	847

P , мм рт. ст.	T , °C	T , К	P , атм	T , °C	T , К
1.0	186	459.15	10	644	917
10	244.9	518.05	50	833	1106
100	328	601.15	100	936	1209
760	444.61	717.76	200	1035	1308

Молекулярный состав пара содержит все молекулы S_n ($2 \leq n \leq 10$), включая и те, в которых нечётное число атомов. Фактическая концентрация каждой из молекулярных форм зависит, как от температуры, так и от давления. В насыщенном паре до 870 К преобладает молекулярная форма S_8 , за ней идут S_6 и S_7 . В интервале температур 900-1000 К формы S_6 и S_7 по количеству несколько превосходят S_8 , однако концентрация этих трех молекулярных форм быстро падает по сравнению с содержанием форм S_2 , S_3 и S_4 . Выше 990 К преобладают молекулы S_2 .

Аллотропные формы селена также подробно рассмотрены в книге Н. Гринвуда и А. Эрншо [1]. Остановимся на них очень кратко. Известны не менее восьми разных по структуре модификаций селена. Три красные полиморфные модификации (a, b и g) состоят из циклических молекул Se_8 и отличаются только упаковкой этих циклов в кристаллах. Серый («металлический») селен — гексагональная кристаллическая форма, построенная из спиральных полимерных цепочек, которые также в несколько деформированном виде содержатся в красном селене.

Стекловидный черный селен, обычная торговая форма селена, имеет сложную структуру, состоящую из больших полимерных колец, содержащих до 1000 атомов селена в цикле.

Гексагональный серый («металлический») селен — наиболее устойчивая в термодинамическом отношении форма простого вещества. Он может быть получен при нагревании других модификаций селена, а также при медленном охлаждении расплавленного селена или при конденсации пара селена при

определенных условиях. Это единственная модификация селена, которая проводит электрический ток.

Теллур имеет только одну кристаллическую модификацию, представляющую собой сетку из спиральных цепей, аналогичных цепям в гексагональном селене.

Достаточно подробное сопоставление основных физических характеристик индивидуальных халькогенов содержится в монографиях [5-7], в изданиях справочного характера. Таблица 2.3 составлена по данным справочника [8].

Таблица 2.3

Физические свойства халькогенов [8]

Свойство	Сера	Селен	Теллур
$T_{пл}, K$	388.36	494	723
$\Delta H_{пл}, кДж \times моль^{-1}$	13.74	6.16	17.49
$T_{кип}, K$	717.75	957	1261
$\Delta H_{исп}, кДж \times моль^{-1}$	9.204	53.57	50.34
Плотность, $г \times см^{-3}$ при 298 К	2.069	4.717	6.219

Примечание: свойства приведены для серы ромбической и селена гексагонального.

2.2. Термодинамические характеристики халькогенов в твёрдом и жидком состояниях

Термодинамические характеристики всех трех халькогенов приводятся только для конденсированного состояния по данным справочника [8]. Стандартное состояние: для серы – кристаллическая, ромбическая, для селена – кристаллический, гексагональный, для теллура - кристаллический. Выше точки кипения ($T_{кип}$, см.табл. 2.3) газообразная фаза всех трех элементов рассматривается как идеальный двухатомный газ [8].

Таблица 2.4

**Термодинамические характеристики халькогенов
в конденсированном состоянии по данным [8]**

T, K	C_p°	S_T°	$\frac{(H_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$	$-\frac{(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$
	Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹			
Сера				
298.15	22.70	32.05	0.00	32.05
300	22.74	32.19	0.14	32.05
368.3	24.24	37.01	4.47	32.54
368.3	24.77	38.10	5.56	32.54
388.36	25.17	39.43	6.57	32.86
388.36	31.06	43.86	11.00	32.86
400	32.16	44.79	11.60	33.19
500	37.98	53.53	17.13	36.40
600	34.31	60.08	20.25	39.82
700	32.68	65.24	22.14	43.10
Селен				
298.15	25.06	42.27	0.00	42.27
300	25.06	42.42	0.15	42.27
400	26.44	49.83	6.56	43.27
494	27.30	55.51	10.45	45.06
494	35.95	67.97	22.91	45.06
500	35.85	68.38	23.06	45.32
600	34.37	74.79	25.07	49.72
700	33.54	80.03	26.34	53.69
800	33.29	84.48	27.21	57.27
900	33.93	88.43	27.92	60.51
Теллур				
298.15	25.70	49.71	0.00	49.71
300	25.74	49.87	0.16	49.71
400	27.95	57.58	6.83	50.75
500	30.15	64.05	11.27	52.78
600	32.36	69.74	14.60	55.14
700	34.57	74.90	17.30	57.60

Окончание таблицы 2.4

723	35.07	76.43	17.86	58.57
723	37.66	100.62	42.05	58.57
800	37.66	104.04	41.63	62.41
900	37.66	108.48	41.19	67.29
1000	37.66	112.44	40.83	71.60
1100	37.66	116.03	40.54	75.48
1200	37.66	119.31	40.30	79.01

Дополнительно приведём сведения о плотности элементов в конденсированном состоянии по данным, приводимым в монографии [5] и справочнике [2].

Таблица 2.5

Плотность серы в жидком состоянии [5]

Температура		Плотность, г×см ⁻³	Температура		Плотность, г×см ⁻³
°С	К		°С	К	
120	393	1.8015	220	493	1.7418
130	403	1.7925	240	513	1.7296
140	413	1.7839	260	533	1.7171
150	423	1.7758	280	553	1.7035
160	433	1.7700	300	573	1.689
170	443	1.7675	340	613	1.659
180	453	1.7637	380	653	1.628
190	463	1.7589	400	673	1.611
200	473	1.7535	430	703	1.583

Таблица 2.6

Плотность селена в твёрдом и жидком состояниях [5]

Температура		Плотность, г×см ⁻³	Температура		Плотность, г×см ⁻³
°С	К		°С	К	
20	293	4.717	427	700	3.761
77	350	4.693	527	800	3.658
127	400	4.672	627	900	3.556
217	490	4.633	727	1000	3.454
217	490	3.996	827	1100	3.351
277	550	3.918	927	1200	3.249

Плотность теллура в жидком состоянии [2]

Температура		Плотность, г×см ⁻³	Температура		Плотность, г×см ⁻³
°С	К		°С	К	
485	758	5.77	730	1003	5.59
555	828	5.76	790	1063	5.57
610	883	5.71	860	1133	5.51
670	943	5.62	900	1173	5.41

2.3. Сведения о степени чистоты халькогенов

Как отмечается в монографии [5], установление более надежных свойств вещества требует повышения его чистоты, изучения влияния различных примесей и совершенства структуры на то или иное свойство. Это в полной мере относится к халькогенам. К концу XX века, за предшествующие тридцать лет степень чистоты получаемых серы, селена и теллура существенно возросла, содержание суммы всех примесей снизилось до 10^{-4} мас.%, содержание отдельных, наиболее контролируемых примесей, снизилось до 10^{-6} - 10^{-7} мас.%. В высокочистых халькогенах число контролируемых примесей возросло до 25-30. Приведем сведения о требованиях к чистоте этой группы элементов преимущественно по данным справочника [2] и монографии [5].

2.3.1. Сера

В промышленности, как уже упоминалось, элементарную серу получают из самородных серных и сульфидных руд и из промышленных или природных газов, содержащих сероводород, диоксид серы, другие серусодержащие продукты. Согласно ГОСТу 127-76 в зависимости от вида сырья серу делят на природную (из серных руд) и газовую (из сероводорода и диоксида серы). Лучший сорт природной серы содержит не менее 99.95 мас.% основного вещества, содержание железа не более 0.02%, марганца, меди — не более 0.001%, мышьяка не более 10^{-3} %, селена не более 10^{-4} %, органические вещества — менее 0.03%.

Лучший сорт газовой серы должен содержать не менее 99.98% основного вещества. Подробные сведения о содержании регламентируемых примесей в различных сортах природной и газовой серы содержатся в справочнике [2].

Различные способы глубокой очистки серы описаны в монографии Девярых и Чурбанова [5]. Применяют дистилляционные методы, включая ректификацию, кристаллизационные методы (кристаллизация из растворов и расплавов), гидридный метод, предусматривающий очистку серы, находящейся в виде сероводорода H_2S .

2.3.2. Селен

Селен в промышленных масштабах стали получать с начала XX века из шламов медьэлектролитных заводов, отходов серно-кислотного и целлюлозно-бумажного производств. Допустимое содержание примесей в техническом селене регламентируется ГОСТом 10298-69. Химический состав различных сортов (СТО, СТ1, СТ2) технического селена в соответствии с этим ГОСТом таков:

Марка Se.	Примеси, не более							
	Se	Fe	Cu	Pb	Hg	Te	As	S
СТО	99.4	0.005	0.003	0.003	0.001	0.05	0.003	0.005
СТ1	99.0	0.015	0.005	0.005	0.005	0.1	0.005	0.02
СТ2	97.5	0.5	0.05	0.05	0.05	0.5	0.5	0.5

Селен высокой чистоты выпускают двух марок: СВЧ-1 и СВЧ-2. В первом случае содержание селена должно быть не ниже 99.997%, во втором случае – не менее 99.992%. Химический состав селена высокой чистоты регламентируется ГОСТом 6738-71.

Селен особой чистоты (ОСЧ-А, ГОСТ 5.1489-72) содержит примеси в основном на уровне 10^{-5} %:

Примесь	Содержание примеси, %, не более	Примесь	Содержание примеси, не более
Fe	2×10^{-5}	Sb	6×10^{-5}
Al	2×10^{-5}	Sn	5×10^{-5}

Mg	2×10^{-5}	Mn	1×10^{-5}
Cu	1×10^{-5}	Co	1×10^{-5}
Ag	1×10^{-5}	Cd	1×10^{-5}
Pb	1×10^{-4}	Te	2×10^{-5}
Ni	5×10^{-5}	Hg	1×10^{-4}
Cr	5×10^{-5}	Si	1×10^{-4}
Bi	5×10^{-5}	S	8×10^{-4}
Ti	5×10^{-5}	(сульфатная)	
		As	1×10^{-5}

В монографии [5] описаны различные методы глубокой очистки селена от примесей. Среди них хлоридный метод, при котором перегонке и ректификации подвергается оксихлорид селена SeOCl_2 (т.пл. 284.0 К, т.кип. 452.8 К). Путем восстановления водородом очищенного SeOCl_2 может быть получен селен чистотой 99.99999. Высокая степень очистки селена достигается гидридным методом, когда непосредственной очистке подвергается селеноводород H_2Se . Может быть получен селен с содержанием основных примесей на уровне 10^{-6} – 10^{-7} мас. %.

2.3.3. Теллур

Технический теллур преимущественно получают из отходов цветной металлургии и серноокислотного производства. Основным источником теллура — анодный шлак, образующийся при электролитическом рафинировании меди. Общие сведения о технологии извлечения соединений теллура из анодного шлака и о предварительной очистке теллура от примесей содержатся в учебнике [3]. Получаемый из промышленного сырья теллур содержит 95–99% основного компонента.

Состав химически чистого (ГОСТ 9514--60) и технического (ГОСТ 17614-80) теллура различных марок таков:

Марка теллура				
Теллур, не менее	ТВЗ	ТА1	Т1	Т2
	99.996	99.93	99.0	96.0
Примеси не более				
Se	0.001	0.01	0.1	1.5

Pb	0.0001	0.001	0.2	1.0
Cu	0.0001	0.002	0.05	0.3
S	—	0.05	0.05	0.2
Na	0.001	0.01	0.05	0.3
Si	—	0.001	0.05	0.2
Al	0.0001	0.001	0.1	0.1
Fe	0.0001	0.001	0.15	0.15

Всего примесей 0.004 0.07 1.0 4.0

Примечание. Содержание теллура определяется по разности: 100 минус сумма определяемых примесей.

Для глубокой очистки теллура по существу применяются те же методы, что и для других халькогенов. По данным [5] с помощью гидридного метода может быть получен теллур, суммарное содержание 50 определяемых примесей в котором составляет $(1-2) \times 10^{-4}$ мас.%. Содержание каждой отдельной примеси при этом не превышает 10^{-6} - 10^{-7} мас. %.

Список литературы к главе 2

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. Т. 2. / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 670 с.
2. Свойства элементов: Справ. изд. в 2-х кн. Кн. 2 / Под. ред. М.Е. Дрица. 2-ое изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1997. 448 с.
3. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. Изд. 2-е, дополн. и перераб. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
4. Производство металлов за Полярным кругом. Технологическое пособие. / Под ред. Н.Г. Кайтмазова. Норильск, 2007. 296 с.
5. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Монография. Нижний-Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 1997. 244 с.
6. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 276 с.
7. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
8. 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. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ – СЕРА

3.1. Система литий – сера

3.1.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства сульфида лития

В системе литий – сера образуется только одно соединение Li_2S , которое плавится конгруэнтно. В богатой серой части системы имеется область расслоения. Выполненные практически

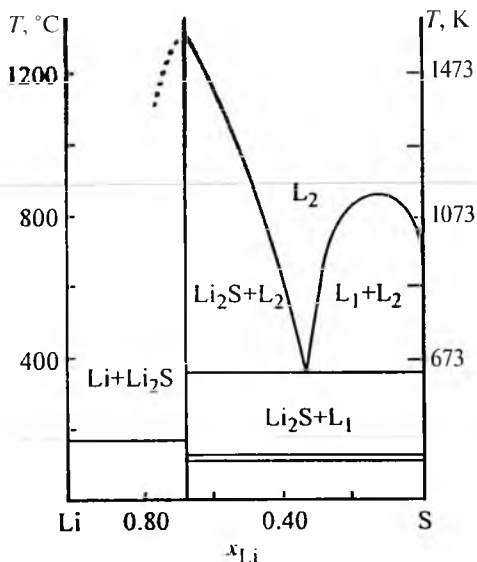


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма системы литий – сера

одновременно исследования фазовой диаграммы этой системы [1, 2] привели к достаточно близким результатам. На рис. 3.1 представлена диаграмма состояния системы по данным справочника [3]. Температура плавления соединения Li_2S лежит в пределах от 1640 до 1655 К, монотектическая горизонталь – при 635 ± 3 К. При этой температуре находятся в равновесии жидкая фаза, содержащая 34,5 мол.% Li, с практически чистой серой (содержание менее 0,035 мол.%). Верх-

няя критическая температура расслоения оценивается в пределах 1111-1133 К. В системе не обнаружено образования полисульфидов лития. В более поздних исследованиях [4, 5] существенных различий в величинах основных параметров диаграммы состояния системы литий – сера не наблюдалось.

Сведения о термодинамических свойствах соединения Li_2S анализируются в работе [6]. По данным калориметрического исследования [7] энтальпия образования Li_2S в стандартных условиях (ΔH_{298}°) равна $-445.6 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. В справочнике [8] предпринята попытка оценки теплоемкости и стандартной энтропии сульфида лития с помощью различных моделей, но отмечается, что приводимые величины нуждаются в уточнении. Тем не менее эти данные включены в справочное руководство Кубашевского и Оллокка [9]: $\Delta H_{298}^\circ = -446.4 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$, $S_{298}^\circ = 60.67 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$. В работе французских исследователей методом калориметрии растворения была определена энтальпия образования не только Li_2S , но и гипотетического соединения Li_2S_2 [10]. Получены следующие результаты: для Li_2S $\Delta H_{298}^\circ = -427.4 \pm 4.6 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ для Li_2S_2 $\Delta H_{298}^\circ = -432.6 \pm 5.4 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$.

В справочнике [11] для Li_2S в стандартном состоянии указываются следующие термодинамические характеристики: $\Delta H_{298}^\circ = -447.3 \pm 1.3 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$, $S_{298}^\circ = 62.8 \pm 8.4 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$, $\Delta G_{298}^\circ = -439.3 \pm 2.8 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. Температура плавления Li_2S приводится равной $1643 \pm 10 \text{ К}$.

Термодинамические свойства сульфида лития обсуждены также в работе Хачкурузова [12]. Автор на основании некоторых экспериментальных данных и с помощью приближенных методов оценил термодинамические функции Li_2S как в кристаллическом, так и в жидком состоянии в широком интервале температур (298-3000 К с шагом 200 К). Для стандартных условий получены для Li_2S следующие величины:

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 10.1 \pm 0.2 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1},$$

$$S_{298}^\circ = 62 \pm 2 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1},$$

$$C_{p298}^{\circ} = 61 \pm 3 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}.$$

Величина стандартной абсолютной энтропии, указанная выше, хорошо согласуется с данными справочника [11] и [13]. По данным [13] $S_{298}^{\circ} = 60.67 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$, однако по этим же данным теплоемкость кристаллического Li_2S менее сильно изменяется с ростом температуры, чем принято в работе [12]. В интервале температур 298–1450 К зависимость $C_p = f(T)$ выражается уравнением ($\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$) [12]:

$$C_p^{\circ}(T) = 24.48 + 0.1157T + 2.269 \times 10^{-5}T^2. \quad (3.1)$$

При относительно невысоких температурах (до 700 К) по данным работы [12] в соответствии с уравнением (3.1) получаем следующие значения теплоемкости: 74.39 (400 К), 88.00 (500 К), 102.07 (600 К), 116.59 $\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ (700 К). В то же время в справочнике [13] приводятся такие величины C_p° : 74.38 (400 К), 76.40 (500 К), 78.48 (600 К), 80.43 $\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ (700 К).

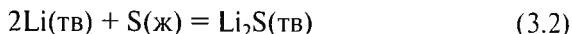
Различие в величинах теплоемкости сказывается на вычисленных с их помощью значениях стандартной энтропии для кристаллического Li_2S . По данным работы [12] S_T° равна 81.785 (400 К), 117.119 (600 К), 150.478 $\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ (800 К). В справочнике [13] для стандартной энтропии Li_2S приведены такие величины: 82.21 (400 К), 113.13 (600 К), 136.24 $\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ (800 К).

Принимая во внимание ограниченность сведений о температурной зависимости термодинамических свойств сульфида лития и то обстоятельство, что величины, приводимые в работе [12] и в справочнике [13], в некоторой степени базируются на различных подходах, рассмотрим более подробно возможность оценки стандартной энергии Гиббса реакции образования $\text{Li}_2\text{S(тв)}$ из чистых компонентов при различных температурах на основании данных [12, 13]. В справочном руководстве Барина с соавторами [13] для химических соединений и элементов в чистом виде табулируются в зависимости от температуры с шагом 100 К термодинамические функции, условно обозначаемые H , S и G :

$$H = \Delta H_{298}^{\circ} + (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}), \quad S = S_T^{\circ}, \quad G = H - TS.$$

Величина ΔG_T° для реакций образования $\text{Li}_2\text{S(тв)}$ из чистых исходных компонентов в различном агрегатном состоянии получается алгебраическим суммированием функции G для Li_2S и чистых компонентов – лития и серы.

Для реакции:



при температуре 400 К и реакции:



при 600 К расчёт величин ΔG_T° на основании данных работы [12] и справочника [13] дает хорошо согласующиеся результаты:

ΔG_T° , кДж×моль ⁻¹	по данным [12]	по данным [13]
ΔG_{400}°	-435.83	-434.56
ΔG_{600}°	-426.10	-424.60

3.1.2. Термодинамические свойства расплавов системы литий – сера

Первые сведения о термодинамических свойствах расплавов системы литий – сера получены в работе [14] путем измерения ЭДС цепи с твёрдым стеклообразным электролитом с проводимостью по ионам лития:



В качестве твёрдого электролита служило стекло состава (мас. %):

$\text{Li}_2\text{O} - 8.3$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 84.7$, $\text{LiF} - 7.0$. Стекло такого состава устойчиво по отношению к расплавам системы литий – сера в бедной литием области составов и в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiCl} - \text{KCl}$, выполнявшей роль промежуточного электролита. Благодаря малой растворимости лития в смеси $\text{LiCl} - \text{KCl}$ [15], стекло оказывается достаточно устойчивым и по отношению к солевому расплаву, насыщенному литием. Конструкция измерительной ячейки и способ приготовления стеклообразного твёрдого электролита подробно описаны [14]. Применение твёрдых

электролитов при термодинамических исследованиях обсуждено в монографии [16].

ЭДС цепи (3.4) измерялась в интервале температур 673–718 К, совпадение значений ЭДС при повышении и понижении температуры в пределах изучаемого интервала составляло ± 3 мВ при измеряемой величине свыше 2 В. Содержание лития в исследованных сплавах лежало в пределах $0.026 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.346$. Результаты измерения ЭДС (E) при 693 К и вычисленные на их основе значения активности лития (a_{Li}), парциальной молярной энергии Гиббса для лития (ΔG_{Li}) и интегральной энергии Гиббса для системы Li – S (ΔG) приведены в таблице 3.1.

Как и следовало ожидать из фазовой диаграммы системы литий – сера (рис. 3.1) при 693 К во всей изученной области составов в пределах ошибки опыта ЭДС сохраняет постоянное значение. Средняя величина ЭДС равна 2.215 ± 0.007 В. Соответственно среднее значение парциальной молярной энергии Гиббса для лития при 693 К равно: $\Delta G_{\text{Li}} = -213.7 \pm 0.7$ кДж \times моль $^{-1}$.

Таблица 3.1

Термодинамические характеристики системы литий – сера при 693 К

x_{Li}	$E, \text{ В}$	$a_{\text{Li}} \times 10^{17}$	ΔG_{Li}	ΔG
			кДж \times моль $^{-1}$	
0.026	2.209	8.67	–213.1	–5.9
0.027	2.216	7.71	–213.8	–6.1
0.047	2.233	5.80	–215.5	–10.5
0.061	2.234	5.71	–215.6	–13.3
0.066	2.205	9.35	–212.7	–14.3
0.103	2.216	7.71	–213.8	–22.3
0.158	2.216	7.71	–213.8	–32.4
0.214	2.212	8.35	–213.4	–46.0
0.251	2.203	9.59	–213.6	–53.8
0.281	2.216	7.71	–213.8	–60.2
0.346	2.206	9.12	–212.9	–74.1

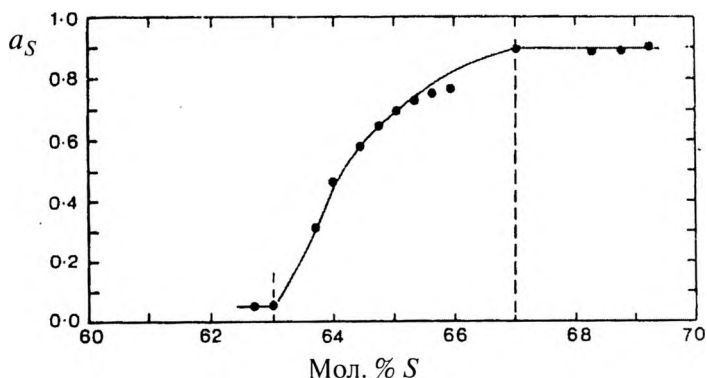


Рис. 3.2. Зависимость активности серы a_S от состава расплава Li – S при 673 К по данным работы [5]

Величина интегральной молярной энергии Гиббса в двухфазной области линейно зависит от состава [17] и, соответственно, равна (в кДж×моль⁻¹):

$$\Delta G = \Delta G_{Li} \times x_{Li} = -213.7 \times x_{Li}.$$

Ввиду относительно малого исследованного интервала температур и наличия расслоения не проводились расчёты с использованием температурного коэффициента ЭДС, величина которого очень мала и лежала в пределах от -0.5×10^{-5} до $+1.0 \times 10^{-5}$ В×К⁻¹.

Позднее, в работе [5] была определена активность серы в расплавах системы литий – сера при 673 К. Исследование выполнено методом ЭДС с применением сульфида серебра Ag_2S в качестве твёрдого электролита. Основное внимание авторами [5] уделено изучению смешанных сульфидов $(Li, Na)_xS_y$, но есть и сведения, касающиеся системы Li – S (рис. 3.2). К сожалению, цифровые данные не приводятся. Из графика следует, что активность серы в области расслоения около 0.90. Поскольку за стандартное состояние принимается чистая жидкая сера, а одна из равновесных фаз представляет собой практически чистую серу, указанная в работе [5] величина активности серы, вероятно, несколько занижена. По данным работы [14] при 693 К активность сера в области расслоения равна 0.947 ± 0.011 .

3.1.3. Физико-химические свойства расплавов системы литий – сера

Имеются довольно ограниченные сведения о плотности и электрической проводимости расплава, соответствующего составу $\text{Li}_2\text{S}_{3.9}$, $x_{\text{Li}} = 0.66$ [3, 6]. В интервале температур 623-723 К зависимость плотности от температуры выражается уравнением d (d в $\text{г} \times \text{см}^{-3}$, T , К):

$$d = 1.780 - 0.585 \times 10^{-3}(T - 600).$$

Из этого уравнения получаем следующие значения плотности:

T , К	t , °С	d , $\text{г} \times \text{см}^{-3}$
623	350	1.763
643	370	1.755
663	390	1.743
683	410	1.731
703	430	1.720
723	450	1.708

Эти величины несколько больше, чем плотность серы при тех же температурах.

Зависимость удельной электрической проводимости полисульфидного расплава указанного выше состава от температуры (725-800 К) описывается следующим образом:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где $A = 55.76 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$, $E = 22340 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1}$.

Соответственно получаем:

T , К	t , °С	k , $\text{См} \times \text{см}^{-1}$
725	452	1.454
750	477	1.644
775	502	1.846
800	527	2.056

По мере роста температуры удельная электрическая проводимость полисульфидного расплава возрастает.

3.1.4. Катодная поляризация серы в литийсодержащих расплавах

Метод снятия стационарных поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме позволяет получить полезную информацию о термодинамике процесса сплавообразования [16]. Метод предусматривает последовательное наложение на электрод (жидкий или твердый) через определенные промежутки времени прямоугольных импульсов тока с нарастающей амплитудой и регистрацию потенциала в момент отключения тока. В течение импульса (до 20 с) потенциал электрода принимает постоянное значение, характерное для заданной плотности тока. Вопрос о времени достижения стационарного значения потенциала при сплавообразовании в гальваностатических условиях рассмотрен в монографии [16]. Форма поляризационных кривых определяется характером катодного процесса.

В работах [18, 19] определены потенциалы разряда ионов лития из однокатионных и разнокатионных электролитов на жидком серном электроде при его катодной поляризации. Исследование производилось путем снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме в трехэлектродной электрохимической ячейке. Серный электрод представлял собой графитовый стержень диаметром 5 мм, имеющий одновременный контакт с серой, находящейся на поверхности солевого расплава, и электролитом. Для такого полупогруженного электрода ширину кольцевой рабочей зоны принимали равной 1 мм.

На поляризационной кривой, снятой на серном катоде в расплаве $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ (рис. 3.3, а) [18], имеется только один участок постоянства потенциала, связанный с разрядом иона лития на трехфазной границе электролит-сера-графит при температуре 423 К, лежащей ниже монотектической горизонтали. Потенциал, отвечающий этому процессу, равен 2.216 ± 0.002 В относительно литиевого электрода сравнения.

На катодной поляризационной кривой, снятой на серном электроде при 423 К в расплаве $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (рис.3.3, б), наблюдаются два участка постоянства потенциала при $(2.355 \pm 0.003$ и 2.162 ± 0.002 В. Появление второго участка при потенциале бо-

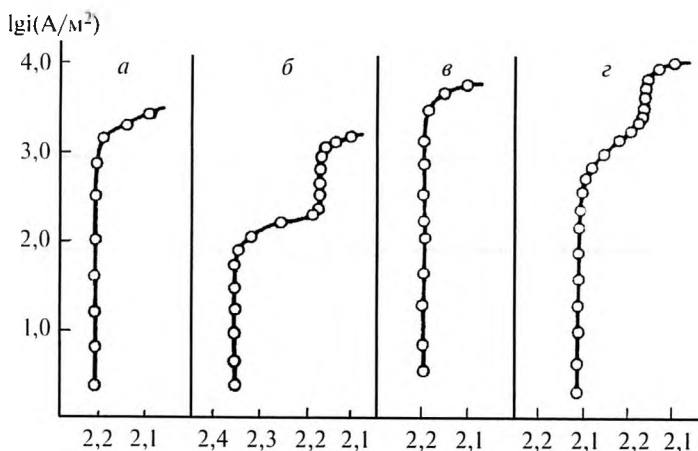


Рис. 3.3. Поляризационные кривые на серном электроде в расплавах: $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ (а), $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (б), $\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiI}$ (в), $\text{LiCl} - \text{KCl}$ (г) при 423 К (а и б), 650 К (в и г)

лее положительном, чем потенциал образования сульфида лития, свидетельствует об участии ионов калия в электродной реакции на серном катоде.

На кривых выключения, записанных после катодной поляризации серного электрода в расплаве $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ (рис. 3.4, а), фиксируется один участок постоянства потенциала при 2.215 ± 0.003 В, а в расплаве $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (рис. 3.4, б) – два, при потенциалах 2.172 ± 0.007 и 2.360 ± 0.003 В, отвечающих процессам растворения сульфидов лития и калия в электролите.

На основании полученного значения потенциала образования Li_2S в однокатионном электролите было рассчитано изменение энергии Гиббса при образовании Li_2S из чистых компонентов при 423 К, которое оказалось равным -427.6 ± 0.4 кДж \times моль $^{-1}$.

При катодной поляризации серы в галогенидных расплавах (650 К) [19] наблюдаются те же закономерности, что и в нитратных [18]. На поляризационной кривой, снятой в электролите $\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiI}$ (рис. 3.3, в) имеется один участок постоянства потенциала при 2.195 ± 0.009 В относительно литиевого электрода срав-

нения. В двухкатионном электролите $\text{LiCl} - \text{KCl}$ наблюдаются два участка постоянства потенциала при 2.322 ± 0.003 и 2.157 ± 0.009 В, связанные с разрядом ионов калия и лития с образованием соответствующих сульфидных расплавов (рис. 3.3, г).

На основании значения потенциала, определенного при катодной поляризации серы в расплаве $\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiI}$, была рассчитана парциальная молярная энергия Гиббса для лития при 650 К $\Delta G_{\text{Li}} = -211.8 \pm 0.8$ кДж \times моль $^{-1}$. Энергия Гиббса образования Li_2S , полученная экстраполяцией парциальной молярной энергии Гиббса для лития на состав соединения Li_2S ($\text{Li}_{0.667}\text{S}_{0.333}$), равна -423.6 ± 1.6 кДж \times моль $^{-1}$.

Определенное в работе [19] значение энергии Гиббса образования сульфида лития при 650 К хорошо согласуется с величиной энергии Гиббса образования Li_2S при температуре 693 К, рассчитанной на основании измерения ЭДС концентрационной по отношению к литию цепи -427.4 ± 1.4 кДж \times моль $^{-1}$ [14].

3.2. Система натрия — сера

3.2.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства полисульфидов натрия

Диаграмма состояния системы натрия — сера исследовалась неоднократно, однако изучение её методами термического анализа сопряжено с существенными трудностями из-за наличия целого ряда полисульфидов, их высокой гигроскопичности, окисляемости, склонности к переохлаждению и стеклообразованию [20–22].

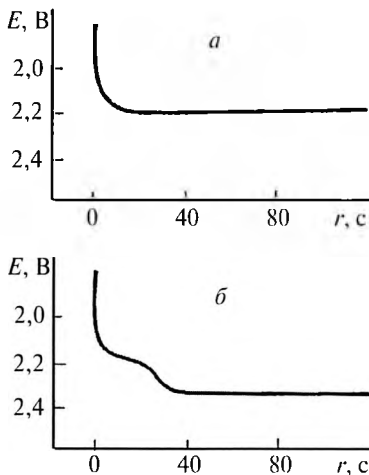


Рис. 3.4. Кривые выключения после катодной поляризации серного электрода в расплавах $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ (а) и $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (б) при 423 К

В ряде ранних работ было установлено образование соединений общей формулы Na_2S_n и намечены контуры фазовой диаграммы.

В связи с проблемой создания натрий – серного аккумулятора [21–23], начиная с 1970 г., интерес к изучению системы натрий – сера значительно возрос и появился ряд работ, внесших существенные коррективы в результаты ранних исследований. Розен и Тегман [24], применив высокотемпературную микроскопию, термический и дифференциально-термический анализы, изучили участок диаграммы состояния в интервале составов $\text{Na}_2\text{S} - \text{S}$. Согласно данным этой работы в системе образуются плавящиеся конгруэнтно соединения: Na_2S (т. пл. 1441 ± 10 K), Na_2S_4 (т. пл. 567 ± 2 K), Na_2S_5 (т. пл. 543 ± 5 K). Соединение Na_2S_2 плавится инконгруэнтно. Существование соединения Na_2S_3 ставится под сомнение. В одной из работ [25] этот полисульфид по мнению авторов удалось синтезировать в среде жидкого аммиака. Аммиак обеспечивает низкую температуру при реакции и все полисульфиды натрия в нём хорошо растворимы. Тем не менее в обобщающей работе Сентстера и Пелтона [26], специально посвященной рассмотрению фазовой диаграммы системы натрий – сера, полисульфид Na_2S_3 не принимается во внимание.

В упомянутой выше работе [24] также определена граница области расслаивания со стороны натрия. В другой работе тех же авторов [27] методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллохимические характеристики индивидуальных полисульфидов Na_2S_2 , Na_2S_4 и Na_2S_5 . Участок фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{S} - \text{S}$ исследовался также Ойе [28] с помощью усовершенствованного дифференциально-термического анализа. Наблюдаемые в работах [27] и [28] различия в температурах плавления соединений, а также температурах других фазовых превращений не носят принципиального характера, лишь в отдельных случаях эти различия достигают 12 K.

Сведения о положении линии ликвидуса и о границах области расслаивания получены также из измерений ЭДС при изучении термодинамических свойств полисульфидных расплавов [29–35].

На рис. 3.5 приведена богатая серой часть оптимизированной фазовой диаграммы системы натрий – сера с учётом обобщающей работы [26]. В таблице 3.2 указаны характеристики фазовых равновесий в этой системе.

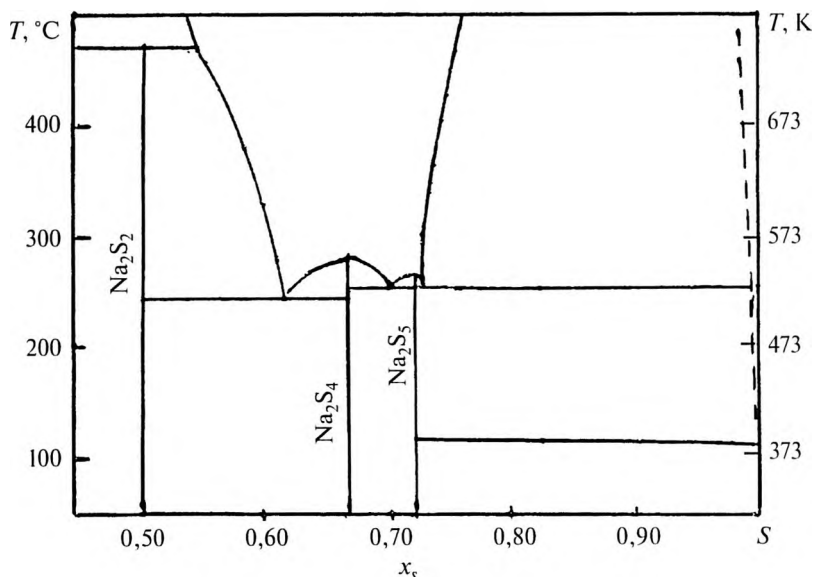


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма системы натрий – сера

Таблица 3.2

Характеристики фазовых равновесий в системе натрий – сера по данным работы [26]

Равновесие	Содержание серы (ат.%) в равновесных фазах			T, K	Тип равновесия
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}$	0	0		371	плавление
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}$		33.3		1441 ± 15	конгр. плавл.
$\text{ж} + \text{Na}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2$	54 ± 0.5	33.3	55	743 ± 10	перитект. превр.
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{S}_4$	61.5	50	66.7	513 ± 5	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4$		66.7		563 ± 5	конгр. плавл.
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$	70 ± 0.5	66.7	71.4	522 ± 5	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_5$		71.4		538 ± 5	конгр. плавл.
$\text{ж}_1 \leftrightarrow \text{ж}_2 + \text{Na}_2\text{S}_5$	72.5	>99.8	71.4	526 ± 5	монотект. превр.
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_5 + (\beta\text{S})$	~100	71.4	~100	388.	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow (\beta\text{S})$		100		388.44	плавление

Устойчивость полисульфидов натрия падает с ростом числа атомов серы. При переходе от моносulfида к полисульфидам усредненный тепловой эффект образования в стандартных условиях, отнесенный к одному г-атому, уменьшается. Так, для Na_2S средняя энтальпия образования на 1 г-ат. составляет -122.5 кДж, для Na_2S_2 -98.8, для Na_2S_3 -86.5, для Na_2S_4 - 69.0 и для Na_2S_5 - 58.0 кДж [36]. Имеющиеся в оригинальной и справочной литературе сведения о термодинамических свойствах индивидуальных полисульфидов натрия в стандартном состоянии приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Стандартные термодинамические характеристики полисульфидов натрия (по данным из монографии [36])*

Соединение	ΔH_{298}° кДж×моль ⁻¹ ×	S_{298}° Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹
Na_2S	-374.5±12.6	79.5±12.6
	-353.1±3.8	90.4±12.6
	-364.0±12.6	-
Na_2S_2	-388.0±5.4	89.5±20.9
Na_2S_3	-432.6±20.9	101.7±20.9
Na_2S_4	-406.0±3.5	167.4±29.8
	-424.7±20.9	-
Na_2S_5	-406.1±4.2	-

Результаты ранних калориметрических исследований энтальпии образования полисульфидов натрия суммированы в справочнике Миллса [8]. В работе [37] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены процессы плавления и кристаллизации серы и её соединений с натрием (Na_2S_n , $2 \leq n \leq 10$). По

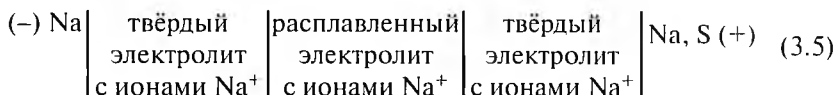
*Ссылки на оригинальные работы или справочники содержатся в монографии [36]. Данные таблицы следует рассматривать как ориентировочные.

данным этой работы теплоемкость расплавленных Na_2S_3 , Na_2S_4 и Na_2S_5 не зависит от температуры и составляет:

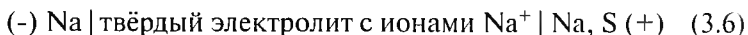
Соединение C_p° ,	Дж \times моль $^{-1}\times$ К $^{-1}$	Интервал температур, К
Na_2S_3	187.5	520-660
Na_2S_4	231.4	560-660
Na_2S_5	270.3	525-660

3.2.2. Термодинамические свойства расплавов системы натрия – сера

Термодинамические свойства расплавленных полисульфидов натрия впервые определены методом ЭДС в работе [29]. Использовалась цепь:



В качестве твёрдого электролита с катионной проводимостью применялось стекло «пирекс», расплавленный электролит представлял собой легкоплавкую смесь солей ZnCl_2 , NaCl , KCl . Наличие промежуточного расплавленного электролита позволяло сделать ячейку более изотермичной и проводить одновременно измерения для двух и более сплавов системы натрия – сера. Параллельно были проведены опыты с ячейкой, где измерялось ЭДС цепи:



Опыты с цепью (3.5) показали, что наличие промежуточного электролита не влияет на результаты измерений. В области расслоения ($x_{\text{Na}} \leq 0.25$ при 673 К) величина ЭДС была постоянна и составляла 2.075 ± 0.005 В. Позднее данные работы [29] были подтверждены целым рядом других исследований [31–41], они суммированы в обзоре [22] и в монографии [36]. Результаты, полученные с применением стекол различного состава, содержащих Na_2O , в качестве твёрдого электролита и с β -глинозёмом ($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Na}_2\text{O}$)

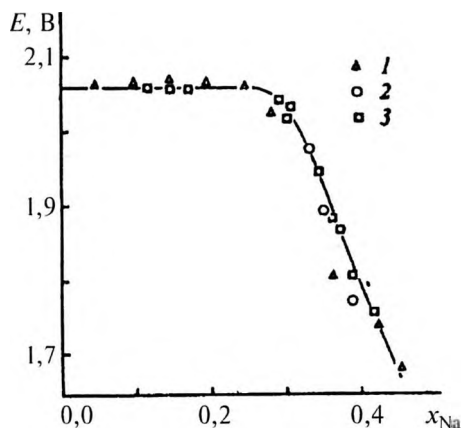


Рис. 3.6. Зависимость ЭДС цепи (3.6) от состава по данным работ: 1 – [29], 2 – [38], 3 – [40].

хорошо согласуются между собой (рис. 3.6). В специальном исследовании было показано, что при изучении термодинамических свойств полисульфидных расплавов натрия могут применяться различного рода концентрационные цепи со стеклянными или керамическими (β -глинозём) разделительными диафрагмами и промежуточными электролитами. При конструировании цепей и оценке полученных результатов, с одной стороны, можно исходить из внешней аналогии в поведении полисульфидных расплавов и жидких сплавов натрия с различными металлами и халькогенами (Se, Te), а с другой — подходить к расплавам как к ионным жидкостям. Расплавленные полисульфиды натрия не оказывают какого-либо специфического влияния на величину скачков потенциалов на фазовых границах твердый электролит — расплав.

В наших работах исследование систем натрий — халькоген, как и систем, образованных литием и калием с халькогенами, явилось продолжением систематических исследований термодинамических свойств жидких сплавов, образованных щелочными металлами (литий, натрий, калий) с элементами II-V групп периодической системы. Во всех случаях, включая и системы щелочной металл — халькоген, за стандартное состояние принимали чистые

компоненты. Рекомендуемые [22, 36] термодинамические характеристики расплавов системы натрий – сера приведены в таблице 3.4. В области расщепления парциальные молярные термодинамические функции натрия – энергия Гиббса ΔG_{Na} , энтальпия ΔH_{Na} , энтропия смешения ΔS_{Na} , сохраняют постоянное значение при соответствующей температуре.

Таблица 3.4

**Активность и парциальные термодинамические функции натрия
в расплавах системы натрий – сера при 673 К**

x_{Na}	a_{Na}	ΔG_{Na}	ΔH_{Na}	ΔS_{Na}
		кДж×моль ⁻¹		Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹
0.05	3.2×10^{-16}	-199.7	-204.3	-6.8
0.10	3.2×10^{-16}	-199.7	-204.3	-6.8
0.15	3.2×10^{-16}	-199.7	-204.3	-6.8
0.20	3.2×10^{-16}	-199.7	-204.3	-6.8
0.25	3.2×10^{-16}	-199.7	-204.3	-6.8
0.30	8.9×10^{-16}	-193.9	-203.7	-14.5
0.35	6.8×10^{-15}	-182.6	-197.5	-22.2
0.40	5.6×10^{-14}	-170.8	-189.2	-27.3
0.45	4.8×10^{-13}	-158.7	-179.5	-30.9

Гупта и Тишер [381] измерили ЭДС разомкнутой цепи для полисульфидов общей формулы Na_2S_n ($2.2 \leq n \leq 5.0$, $0.286 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.455$, 7 составов в интервале температур 553-663 К), а для сульфидов состава $\text{Na}_2\text{S}_{2.4}$ и $\text{Na}_2\text{S}_{2.6}$ только при 713 К). На примере ряда составов полисульфидных расплавов видно, что значения парциальной молярной энергии Гиббса натрия мало зависят от температуры:

x_{Na}	603 К	ΔG_{Na} , кДж×моль ⁻¹	
		633 К	663 К
0.286	-198.3	-197.9	-197.5
0.333	-188.3	-187.9	-187.4
0.351	-184.1	-183.7	-182.8
0.392	-173.6	-172.4	-171.1

Приведённые величины ΔG_{Na} очень близки к результатам наших исследований (табл. 3.4). Величины ΔH_{Na} в изученной в работе [38] области составов изменяются без какой-либо закономерности и составляют в среднем -199 ± 3 кДж \times моль $^{-1}$.

Величины ЭДС цепей с полисульфидными расплавами (Na_2S_n , $3.0 \leq n \leq 5.2$, 557-673 К), полученные в работе Кливера и Девиса [39], хорошо согласуются с данными других авторов [29, 31, 40, 41], термодинамические расчеты в работе [39] не производились.

На рис. 3.7 в идеализированном виде показано изменение ЭДС элемента натрий – сера при переходе от одной двухфазной области (сера + полисульфиды натрия, $E = 2.076$ В) к другой (полисульфиды натрия + $\text{Na}_2\text{S}_{2, \text{тв.}}$, $E = 1.740$ В) при температуре 623 К. Первая двухфазная область заканчивается при $x_{\text{Na}} = 0.271$ ($x_{\text{S}} = 0.729$), вторая начинается при $x_{\text{Na}} = 0.429$ ($x_{\text{S}} = 0.571$). Между этими двумя зонами ($0.271 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.429$, 623 К) присутствует только одна фаза – расплав полисульфидов. На этом участке ЭДС практически линейно зависит от состава. Приводимые на рис. 3.6. экспериментальные данные различных авторов это хорошо подтвержда-

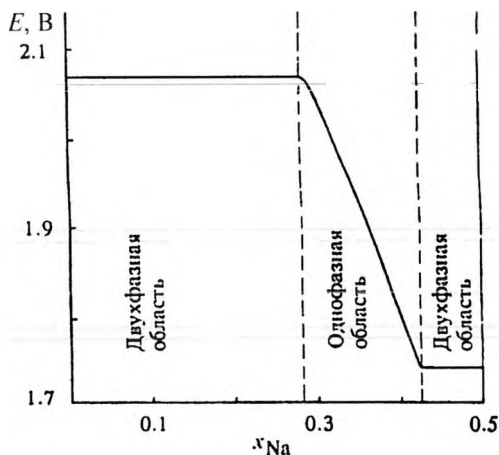


Рис. 3.7. Идеализированная схема изменения ЭДС в элементе натрий – сера

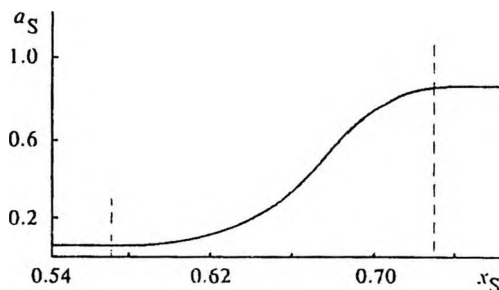


Рис. 3.8. Зависимость активности серы a_S в расплавах системы натрий – сера от состава при 673 К по данным работы [5].

ют (ввиду того, что на рис. 3.7 величина ЭДС приводится при температуре 673 К, область гомогенности там несколько шире). Плавное изменение состава при переходе от одной двухфазной области к другой указывает, что полисульфиды Na_2S_n в расплаве находятся в равновесии, и каждый из них вносит свой вклад, в величину ЭДС. Расплав можно рассматривать в рамках классической модели идеального ассоциированного раствора [42, 43], однако большое число ассоциатов Na_2S_n ($n = 2, 3, 4, \dots$) делает сложным решение задачи в математическом отношении.

Активность серы в полисульфидных расплавах определяли различными методами. Кливер с соавторами использовали для этого измерения ЭДС цепи с твердым электролитом AgI [4, 39]. Как видно из рис. 3. 8 в левой и правой частях кривой $a_S = f(x_S)$ имеются участки (отделено штрихами) с постоянным значением активности серы, соответствующие двухфазным областям. Близкие значения активности серы получены в работах [29, 40] из измерений ЭДС цепей (3.5) и (3.6) с помощью уравнения Гиббса-Дюгема. В таблице 3.5 приведены результаты исследования расплавов системы натрий – сера методом ЭДС, полученные в работе [40], а на рис. 3.9 зависимость $a_S = f(x_S)$ представлена графически.

Таблица 3.5

Активность натрия и серы в расплавах системы натрий – сера по данным работы [40] при 673 К

x_{Na}	x_{S}	a_{Na}	a_{S}
0.124	0.876	3.63×10^{-16}	0.865
0.146	0.854	3.76×10^{-16}	0.860
0.179	0.821	3.76×10^{-16}	0.859
0.292	0.708	4.17×10^{-16}	0.773
0.303	0.697	6.64×10^{-16}	0.635
0.307	0.693	5.79×10^{-16}	0.675
0.344	0.656	2.59×10^{-15}	0.326
0.361	0.639	7.42×10^{-15}	0.184
0.372	0.628	9.95×10^{-14}	0.155
0.389	0.611	3.00×10^{-14}	0.078
0.411	0.589	7.22×10^{-14}	0.043

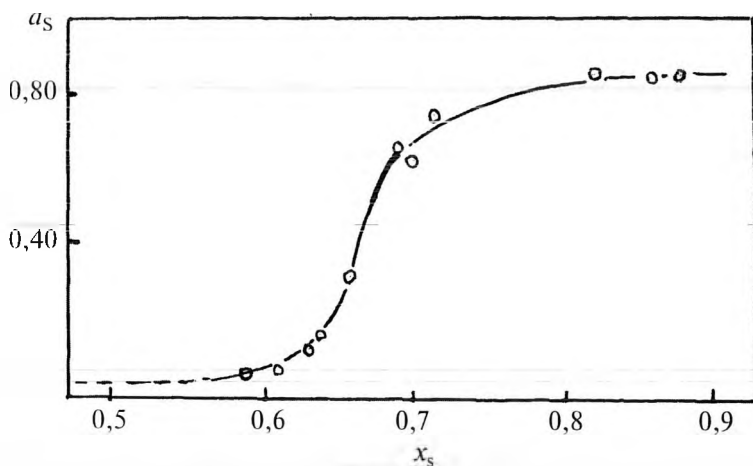
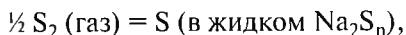


Рис. 3.9. Зависимость активности серы a_{S} в расплавах системы натрий – сера от состава при 673 К по данным работы [40]

Кливер и Девис [39] определили также активность серы в полисульфидных расплавах путем измерения давления насыщенного пара (метод уноса), получены согласующиеся результаты.

Равновесие между расплавленными полисульфидами натрия и паровой фазой исследовал Тегман [44, 45]. В работе [44] изучено равновесие:



где $2 \leq n \leq 4.3$, температура 773 и 873 К.

Позднее [45] система изучалась в более широком интервале составов и температур ($1,3 \leq n \leq 6,0$, 523-1273 К). Оба исследования выполнены методом уноса (транспирационный метод). Было показано существование в расплаве анионов от S^{2-} до S_8^{2-} . На основании полученных данных для системы $Na_2S - S$ в координатах состав расплава – температура были построены изобары S_2 , охватывающие интервал давлений 10^{-7} -10 атм, выполнен ряд термодинамических расчетов. Тедер и Тиберг [46] методом точки росы определили давление паров серы над жидкими полисульфидами стехиометрического состава: Na_2S_2 , (1258 К), Na_2S_3 (1048-1263 К), Na_2S_4 (756-1278 К). При термодинамических расчётах за стандартное состояние принимали димер S_2 .

Кливер и Сайм [47] с использованием нелинейного метода наименьших квадратов описали экспериментальные данные об активности серы в рамках модели, в которой не лимитируется верхний предел длины полисульфидной цепи (от Na_2S_2 и выше). Авторы связали изменение энергии Гиббса при увеличении длины полисульфидной цепи, вызванном добавлением одного атома серы, с соответствующим изменением кулоновского взаимодействия между отрицательными зарядами на концах цепи. При этом удалось обойтись относительно небольшим числом подгоночных параметров. На рис. 3.10 графически представлены изменения молярных долей различных полисульфидных ионов в зависимости от суммарного содержания серы в расплаве при 573' К. Аналогичные данные получены в работе [47] и для 1173 К.

Авторы [47] показали, что в интервале $0.65 \leq x_S \leq 0.72$ цепочки анионов, содержащие восемь и более атомов серы, вносят незначительный вклад в состав расплава. Распределение частиц изменяется постепенно, повышение температуры приводит к расши-

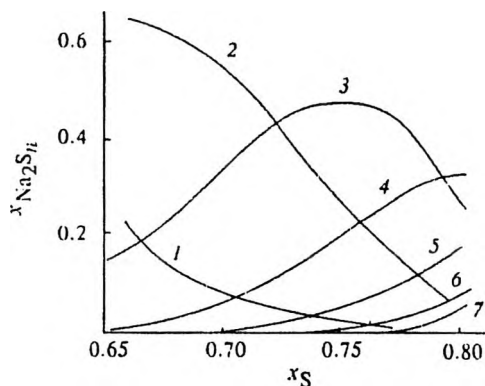


Рис. 3.10. Зависимость молярных долей полисульфидов Na_2S_n от содержания серы в расплавах системы натрий – сера при 573 К по данным работы [47]. Величина n : 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5, 5 – 6, 6 – 7, 7 – 8

рению распределения длин цепей (до $n = 10$). В дальнейшем эта модель была распространена на область составов $0.56 \leq x_S \leq 0.75$ при одновременном ограничении длин цепей в расплаве Na_2S_n ($i \leq n \leq 6$) [48].

3.2.3. Физико-химические свойства расплавов системы натрий – сера: плотность, поверхностное натяжение, электропроводимость

Гомогенные расплавы полисульфидов натрия имеют темно-коричневый цвет. Температура плавления полисульфидов общей формулы Na_2S_n падает с увеличением содержания серы. При изучении физико-химических свойств полисульфидных расплавов исследуемая область составов, как правило, ограничивается со стороны Na_2S образованием твёрдой фазы, а со стороны серы – двухфазной областью.

3.2.3.1. Плотность расплавленных полисульфидов натрия

Их плотность в области гомогенности лежит в пределах $1.86\text{--}1.91 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$ (623 К), что выше плотности серы при той же темпе-

ратуре ($1.66 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$) [21, 22]. В двухфазной области сера образует верхний слой. Плотность полисульфидных расплавов линейно уменьшается с ростом температуры (от линии ликвидуса до 693 К). В справочной сводке, составленной в работе [20] рекомендованы следующие зависимости $d \text{ (г} \times \text{см}^{-3}) = f(T, K)$:

$$\text{Na}_2\text{S}_{3.0}: d = 2.2270 - 5.658 \times 10^{-4}T, 590 \leq T \leq 683,$$

$$\text{Na}_2\text{S}_{3.3}: d = 2.3802 - 7.989 \times 10^{-4}T, 576 \leq T \leq 689,$$

$$\text{Na}_2\text{S}_{3.7}: d = 2.2538 - 5.459 \times 10^{-4}T, 563 \leq T \leq 669,$$

$$\text{Na}_2\text{S}_{4.4}: d = 2.2687 - 6.664 \times 10^{-4}T, 571 \leq T \leq 680,$$

$$\text{Na}_2\text{S}_{4.8}: d = 2.3056 - 7.156 \times 10^{-4}T, 573 \leq T \leq 683.$$

При плавлении твёрдых полисульфидов наблюдается возрастание объема на 3.5-7.0%. Эти величины лежат в пределах, обычных для ионных соединений. Численные значения плотности приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Плотность полисульфидных расплавов ($\text{г} \times \text{см}^{-3}$)

T, K	$\text{Na}_2\text{S}_{3.0}$	$\text{Na}_2\text{S}_{3.3}$	$\text{Na}_2\text{S}_{3.7}$	$\text{Na}_2\text{S}_{4.4}$	$\text{Na}_2\text{S}_{4.8}$
573	1.9025	1.9225	1.9408	1.8870	1.8953
603	1.8853	1.8986	1.9244	1.8670	1.8739
623	1.8740	1.8827	1.9134	1.8537	1.8595
648	1.8599	1.8628	1.8997	1.8370	1.8416
673	1.8458	1.8429	1.8861	1.8240	1.8237

3.2.3.2. Поверхностное натяжение расплавленных полисульфидов натрия

Величина поверхностного натяжения расплавов Na_2S_n измерялась методом максимального давления в газовом пузырьке: $3.0 \leq n \leq 5.2$, 10 составов, от линии ликвидуса до 690 К [49] и $3.3 \leq n \leq 4.8$, 5 составов, 623-723 К [50], а также методом отрыва пластинки (Na_2S_4 и Na_2S_5 , три температуры) [28]. Результаты работ хорошо согласуются между собой. С ростом температуры поверхност-

ное натяжение линейно снижается. В уже упоминавшейся сводке данных [20] приводятся такие зависимости в мДж×м⁻², T в К:

$$\text{Na}_2\text{S}_3: \quad \sigma = 210.22 - 0.0607T, \quad 583 \leq T \leq 691,$$

$$\text{Na}_2\text{S}_4: \quad \sigma = 177.24 - 0.065571T, \quad 625 \leq T \leq 710,$$

$$\text{Na}_2\text{S}_5: \quad \sigma = 184.87 - 0.101353T, \quad 635 \leq T \leq 700.$$

Увеличение содержания серы в расплавленном полисульфиде натрия приводит к значительному уменьшению величины поверхностного натяжения: при 650 К для Na₂S₃, Na₂S₄ и Na₂S₅ оно равно 170.8, 134.6 и 119.0 мДж×м⁻². Зависимость поверхностного натяжения расплавленных полисульфидов натрия от состава и температуры наглядно видна из табл. 3.7.

Таблица 3.7

Поверхностное натяжение полисульфидных расплавов (мДж×м⁻²)

T, К	Na ₂ S _{3.34}	Na ₂ S _{3.61}	Na ₂ S ₄	Na ₂ S _{4.3}	Na ₂ S _{4.81}
623	152.9	146.2	134.4	128.5	123.4
648	151.9	144.5	133.3	127.2	122.3
763	150.0	142.8	132.3	126.0	120.8
698	148.7	141.5	131.1	125.4	119.3
723	147.8	139.5	130.1	124.2	118.0

В работе [49] обращается внимание, что вблизи состава Na₂S₃ поверхностное натяжение расплава подобно таковому для солей натрия с двухзарядными анионами. По мере возрастания доли серы величина σ снижается, и для Na₂S₅ при 633 К оно такое же, как у солей натрия с однозарядными анионами. Если считать, что заряды в полисульфидных анионах S_n^{2-} локализованы на концевых атомах, то изменение σ отражает рост расстояния между отрицательными зарядами в полисульфидном ионе с повышением числа атомов серы в нём.

3.2.3.3. Электрическая проводимость расплавленных полисульфидов

Наиболее подробное исследование электрической проводимости расплавленных полисульфидов натрия выполнено Кливером с соавторами (расплавы Na₂S_n, 2.1 ≤ n ≤ 5.1, 7 составов) в

основном при температурах до 700 К [51]. Зависимость удельной электрической проводимости от температуры для всех изученных составов аппроксимируется уравнением вида

$$\kappa = A \exp \left[-\frac{E}{R(T-T_0)} \right], \quad (3.7)$$

в котором параметры A ($\text{См} \times \text{см}^{-1}$), E ($\text{Дж} \times \text{моль}^{-1}$) и T_0 (К) определяются из экспериментальных данных. Кроме оригинальной работы [51] параметры уравнения (3.7) приведены в обзоре Кливера [52], в сводке данных [20], в монографии [21], обзоре [22]. В сводке [20] автором была проведена независимая обработка данных работы [51], однако полученные значения параметров уравнения (3.7) практически не отличаются от ранее приводимых. Более сложный вид имеет уравнение, описывающее одновременно зависимость электрической проводимости от температуры и давления (до 10^8 Па) [51].

Как видно из рис. 3.11, удельная электрическая проводимость понижается с ростом содержания серы в полисульфидном расплаве. Со стороны серы изотермы заканчиваются при составах, соответствующих образованию второй жидкой фазы. Вследствие склонности расплавов к переохлаждению некоторые точки на рис. 3.11 относятся к температурам, лежащим ниже линии ликвидуса.

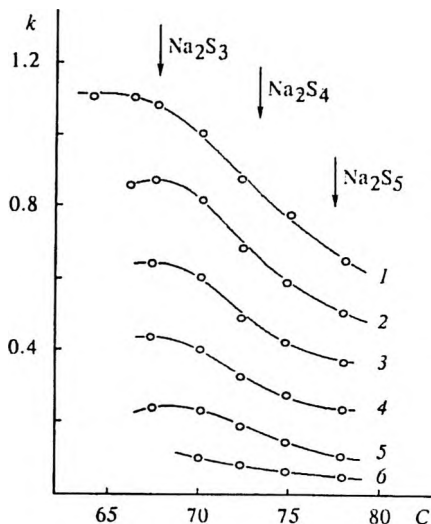


Рис. 3.11. Зависимость электрической проводимости (κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) расплавов системы натрий – сера от состава при различной температуре. С – содержание серы (мас.%). Температура (К): 1 – 693, 2 – 653, 3 – 613, 4 – 573, 5 – 533, 6 – 493 по данным [21]

По порядку величины значения электрической проводимости полисульфидных расплавов близки к соответствующим величинам для ионных жидкостей. Так, например, при 613 К для Na_2S_4 $k = 0.45 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$, при этой же температуре для NaNO_3 $k = 1.11$, для NaCNS – 0.87 и для NaAlCl_4 – 0.85 [20, 53]. Электрическая проводимость серы, насыщенной пентасульфидом натрия, на порядок выше электрической проводимости чистой серы (около $10^{-8} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$), но на 6 порядков ниже, чем у Na_2S_5 . Эти данные свидетельствуют, в частности, об очень низкой растворимости пентасульфида натрия в жидкой сере при 623 К. Отмеченная Суским и Колачем [54] электронная проводимость серы, насыщенной Na_2S_5 , столь незначительна, что она не может влиять на электрохимические процессы на серном электроде.

Варакиным с соавторами [55, 56] изучена удельная электрическая проводимость трех полисульфидов натрия (Na_2S_3 , Na_2S_4 , Na_2S_5), полученных химическим путем при температурах 573–673 К. Результаты представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

**Электропроводимость расплавленных полисульфидов натрия
(в $\text{См} \times \text{см}^{-1}$)**

$T, \text{ К}$	Na_2S_3	Na_2S_4	Na_2S_5
573	0.560	0.363	0.266
593	0.660	0.461	0.344
613	0.758	0.558	0.431
633	0.853	0.672	0.512
653	0.976	0.775	0.616
673	1.071	0.871	0.690

Эти величины приблизительно на 20% выше, чем полученные Кливером и Девисом [51].

Позднее электрическую проводимость расплавленных Na_2S_4 и Na_2S_5 в интервале температур 573–633 К измерили Ванг и Ньюмен [57]. Для обоих изученных составов зависимость $k = f(T)$ описывается уравнением

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(-\frac{3922}{T}\right), \quad (3.8)$$

причём величины κ_0 для Na_2S_4 и Na_2S_5 соответственно равны 111 и 165 $\text{См} \times \text{см}^{-1}$. Из уравнения (3.8) получаем следующие значения κ ($\text{См} \times \text{см}^{-1}$):

T, K	Na_2S_4	Na_2S_5
300	0.1182	0.1757
320	0.1489	0.2214
340	0.1848	0.2747
360	0.2262	0.3362

Эти данные значительно отличаются от результатов предыдущих исследований [51, 56], причём проводимость Na_2S_5 оказывается выше, чем Na_2S_4 (рис. 3.12).

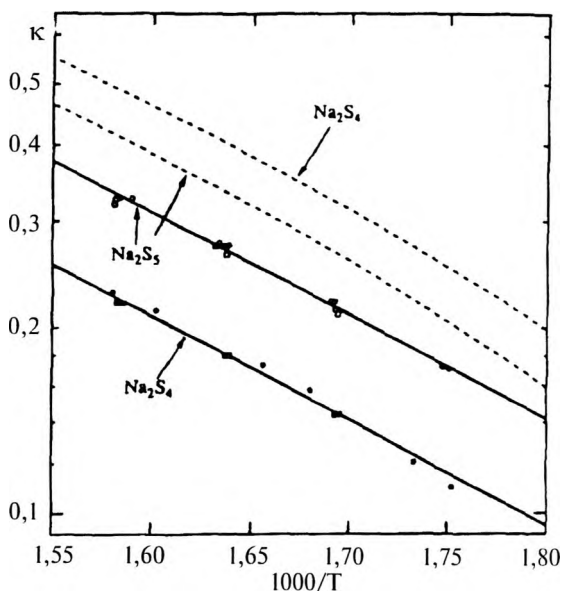


Рис. 3.12. Зависимость удельной электропроводимости (κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) от обратной температуры по данным работ [57] (сплошная линия) и [51] (пунктир)

В работах Великанова, Зарубицкого и их сотрудников [58-61] отмечается, что расплавленные полисульфиды натрия следует рассматривать как ионно-электронные жидкости с преобладающим ионным вкладом в величину их проводимости. Так, например, для расплавленного Na_2S_4 (573 К) доля ионного вклада оценивается в 95% [58]. Душейко с соавторами [59] приводят данные об общей электрической проводимости расплавленных полисульфидов натрия, её ионной ($\kappa_{\text{и}}$) и электронной ($\kappa_{\text{э}}$) составляющих, доле ионной проводимости (ν , %) при температурах, на 25 К превышающих температуру кристаллизации расплава данного состава (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Ионная и электронная электропроводимость полисульфидных расплавов ($T_{\text{крист}} + 25$ К) [59]

Полисульфид	T , К	κ , $\text{См} \times \text{см}^{-1}$	$\kappa_{\text{и}}$, $\text{См} \times \text{см}^{-1}$	$\kappa_{\text{э}}$, $\text{См} \times \text{см}^{-1}$	ν , %
Na_2S_2	778	1.865	1.671	0.194	89.6
Na_2S_3	538	0.285	0.258	0.027	90.6
Na_2S_4	583	0.305	0.285	0.020	93.3
Na_2S_5	548	0.158	0.132	0.026	83.5

Температура начала кристаллизации ($T_{\text{крист}}$) оценивалась авторами [59] по изломам на политермах общей электрической проводимости. Как и в работах [51, 55], отмечается уменьшение величины электропроводимости при увеличении числа атомов серы в полисульфиде. Добавление теллура к расплавленному Na_2S_3 ведёт к росту общей проводимости и к увеличению электронного вклада в неё [60].

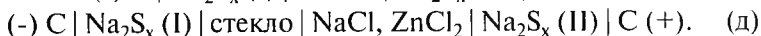
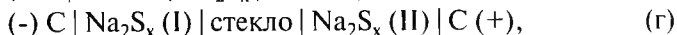
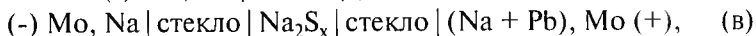
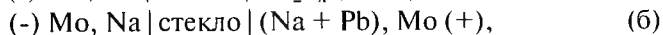
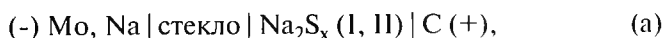
По данным Мустяцы [61] электрическая проводимость расплавленного Na_2S_3 возрастает с 0.1 при 523 К до $2.58 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при 1023 К по линейному закону. Переход в твёрдое состояние при этом составе сопровождается четким изломом при 513 К и сменой функциональной зависимости κ от T с линейной на экспоненциальную. Доля ионной проводимости исследованного расплава со-

ставляет 91% при 523 К и несколько уменьшается с ростом температуры.

Наши довольно обширные исследования термодинамических свойств полисульфидных расплавов электрохимическими методами, обобщенные в работе [22], не дают оснований говорить о сколько-нибудь заметной электронной проводимости полисульфидов натрия в расплавленном состоянии.

3.2.4. Потенциометрические исследования расплавленных полисульфидов натрия

Потенциометрические исследования сводятся к измерению ЭДС различных цепей, включающих расплавленные полисульфиды натрия, что позволяет косвенным образом судить о характере их проводимости [41, 62]. В интервале температур 593–733 К измерялась ЭДС цепей:



В цепях (а), (г) и (д) римские цифры указывают на применение полисульфидных расплавов двух различных составов (см. ниже). При конструировании цепей (а), (б) и (в) применялись натриевые микроэлектроды, подробно описанные в работах [31, 35]. Микроэлектрод представляет собой запаянный с одного конца капилляр (внутренний диаметр менее 1 мм) из стекла с высоким содержанием оксида натрия (до 30 мол. % Na_2O), заполненный натрием. В открытый конец капилляра вводится токоотвод из молибденовой, никелевой или железной проволоки. В цепях (б) и (в) молярная доля натрия в сплавах со свинцом лежала в пределах от 0.10 до 0.25. В полисульфидных расплавах Na_2S_x величина x изменялась от 3 до 5.

В табл. 3.10 сопоставлены ЭДС цепей (а) для полисульфидов I и II, ЭДС цепей (г) и (д).

Ранее Морачевским с сотрудниками изучалось поведение стеклянных мембран в различных хлоридных, нитратных, ацетатных расплавах, содержащих ионы натрия [63-65]. Значения ЭДС цепи (а) в интервале температур 593-733 К точно соответствовали данным работы [31]. Введение расплавленного полисульфида натрия в качестве промежуточного электролита в цепь (в) не исказило ЭДС цепи (б).

Таблица 3.10

Значения ЭДС цепей (а), (г) и (д) при 673 К

Цепь (а), I		Цепь (а), II		Цепь (г)	Цепь (д)
I	E , В	II	E , В	$E_{II} - E_I$	$E_{II} - E_I$
$Na_2S_{3,0}$	1.774	$Na_2S_{3,6}$	1.857	0.085	0.085
$Na_2S_{3,0}$	1.774	$Na_2S_{4,0}$	1.974	0.201	0.201
$Na_2S_{3,0}$	1.774	$Na_2S_{5,0}$	2.070	0.298	0.298
$Na_2S_{3,6}$	1.857	$Na_2S_{4,0}$	1.974	0.117	0.117
$Na_2S_{3,6}$	1.857	$Na_2S_{5,0}$	2.070	0.215	0.215
$Na_2S_{4,0}$	1.974	$Na_2S_{5,0}$	2.070	0.096	0.096

Значения ЭДС цепей (б) и (в) 648-748 К были равны между собой и хорошо согласовались с результатами более ранних исследований цепей [62,63]. ЭДС концентрационной цепи (г) в интервале температур 593-733 К равна разности ЭДС цепей (а) с расплавами II и I. Введение промежуточного солевого электролита (цепь д) не сказывалось на величине ЭДС цепи.

Все изложенное позволяет заключить, что при изучении полисульфидных расплавов с помощью электрохимических методов могут применяться различные концентрационные цепи с твердым электролитом. Полисульфидные расплавы не оказывают какого-либо специфического влияния на величину скачков потенциала на границах стекло (твёрдый электролит) – расплав. Всё это можно рассматривать как косвенное доказательство ионной природы полисульфидных расплавов в широком интервале составов. Вместе с тем при конструировании электрохимических ячеек с целью

изучения термодинамических свойств систем щелочной металл – халькоген можно исходить из внешней аналогии в поведении полисульфидных, полиселенидных, полителлуридных расплавов и жидких сплавов щелочных металлов с другими металлами.

3.2.5. Электродные процессы в полисульфидных расплавах

Рассмотрим электрохимическое поведение различных электродов в полисульфидных расплавах. Ряд работ посвящен изучению катодных и анодных процессов на инертных электродах – графит, стеклоуглерод, платина – в расплавленных полисульфидах.

В гальваническом элементе на основе системы натрия – сера, работающем в режиме разряда, суммарный потенциалообразующий процесс сводится к взаимодействию натрия с серой с образованием полисульфидов различного состава:

Отрицательный электрод: $2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2e$,

Положительный электрод: $2\text{Na}^+ + x\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$,

Суммарный процесс: $2\text{Na} + x\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$.

Никаких сомнений суммарный процесс не вызывает, однако механизм и кинетика электродных реакций служили предметом целого ряда исследований. Прежде всего, это относится к положительному электроду.

Отрицательный, натриевый электрод обладает высокой плотностью тока обмена, для его нормальной работы по существу достаточно, чтобы металлический натрий сохранял хороший контакт с поверхностью твёрдого электролита. При этом межфазная поляризация на поверхности электрода остается незначительной.

Положительный, серный электрод также имеет высокую плотность тока обмена, и есть основания предполагать, что собственно электрохимическая стадия не лимитирует процесс [22]. Варакин с соавторами [55, 66] с помощью измерений импеданса показали, что величина тока обмена на границе раздела полисульфидный расплав – стеклоуглерод лежит в пределах от 5 (543 К) до 15 (583 К) $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, причём эти величины мало зависят от изменения состава расплава (Na_2S_3 – $\text{Na}_2\text{S}_{5,2}$). Однако комплекс реакций, пред-

шествующих стадии электронного переноса и следующих за ней, а также недостаточная электрическая проводимость смеси серы с полисульфидами в жидкой фазе, оказывает лимитирующее действие на величину тока обмена.

Селис [67] методом снятия циклических вольт-амперных кривых исследовал анодные и катодные реакции на углеродном и платиновом электродах в насыщенном серой расплаве $\text{Na}_2\text{S}_{5,2}$. Полученная в работе линейная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала свидетельствует о том, что кинетика катодной и анодной реакций контролируется диффузией. При катодной поляризации на кривой наблюдали два подъема тока. Первый из них может быть связан с восстановлением полисульфидных ионов до более низших полисульфидов и образованием блокирующего слоя из твердого Na_2S_2 . Второй пик можно объяснить изменением состава пленки, переходом её в более проводящую форму [21]. Саут с соавторами [68] провели электрохимические измерения в расплавах полисульфидов натрия в интервале составов $0.286 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.400$ при температурах 573–673 К. Катодный и анодный процессы исследовали методами хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии и путем 'снятия кривых выключения'. Первый пик на катодных кривых во всех трех исследованных расплавах (Na_2S_3 , Na_2S_4 , $\text{Na}_2\text{S}_{5,2}$) также связывается с восстановлением полисульфидных ионов до более низших полисульфидов. Скорость реакции контролируется диффузией. В дальнейшем диффузионный контроль этого процесса подтвержден в ряде других исследований с использованием вращающегося дискового электрода [41, 69, 70], импедансных изменений [66, 71–73], определены коэффициенты диффузии [59, 74], оценено участие тех или иных полисульфидных анионов в переносе тока [75].

Ограничение тока после пика, как правило, объясняется образованием на электроде пленки [21, 22, 41, 66]. Несколько иной подход к причинам возникновения предельного тока содержится в работах Актиньша с соавторами [76–78]. Принимая, что предельный ток обусловлен достижением на поверхности электрода состояния, соответствующего линии ликвидуса при данной темпе-

ратуре, авторы не связывают это с образованием пассивирующей пленки, а объясняют ограничениями в диффузионных процессах. В подтверждение этого приводится полуэмпирическое уравнение, описывающее концентрационную поляризацию для инертных электродов в расплавах системы натрия – сера. Один из мотивов такого подхода – сохранение диффузионного контроля при переходе от области прямой пропорциональности на вольт-амперных кривых в область предельного тока. При этом сохраняются диффузионные константы, определенные с применением вращающегося дискового электрода [68, 69].

Вид катодных вольт-амперных кривых, снятых в потенциодинамическом режиме различными авторами, в основном сходен. На рис. 3.13 приведены результаты наших исследований ($0.29 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.40$, 673 K). Форма кривых существенно не зависит от скорости развертки потенциала u [21, 79]. Величина тока пика, как и в дру-

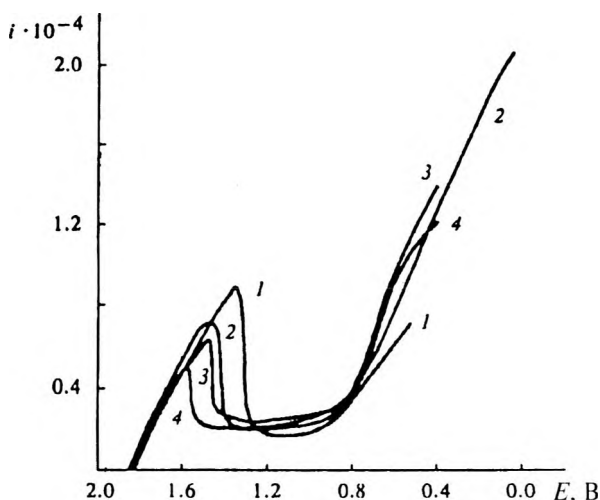


Рис. 3.13. Катодные вольт-амперные кривые, снятые в потенциодинамическом режиме на стеклоуглероде в расплаве Na_2S_3 (673 K).

i – плотность тока ($\text{A} \cdot \text{м}^{-2}$). Скорость наложения потенциала ($\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$): 1 – 80, 2 – 40, 3 – 20, 4 – 8

гих работах, линейно зависит от $i^{0.5}$. Предельный ток (после пика) определяется как материалом катода, так и составом электролита:

Материал катода	Плотность тока ($A \times cm^{-2}$) в расплаве		
	Na_2S_5	Na_2S_4	Na_2S_3
Графит	0.250	0.200	0.125
Стеклоуглерод	0.271	0.240	0.229

Протяженность плато предельного тока (рис. 3.13) зависит от состава расплава, она максимальна для Na_2S_3 .

При анодной поляризации в области, потенциалов, близких к напряжению разомкнутой цепи, будет происходить окисление низших полисульфидов до высших, скорость процесса контролируется диффузией. При более положительных потенциалах высшие полисульфиды окисляются до элементарной серы.

В работах [80-83] в импульсном гальваностатическом режиме изучена катодная поляризация стеклоуглерода, ряда металлов (W, Mo, Al, Cu, Ni), а также сурьмы и теллура в расплавленном полисульфиде натрия, близком по составу к Na_2S_3 . Техника эксперимента сводилась к следующему. На исследуемый электрод через определенные промежутки времени подавали импульсы тока прямоугольной формы с нарастающей амплитудой и регистрировали потенциал в момент отключения тока. Время поляризации и пауза между импульсами составляли по 15 с. Плотность поляризующего тока могла изменяться в широких пределах (от 5×10^{-5} до $10 A \times cm^{-2}$). Опыты проводили в трехэлектродной ячейке, электродом сравнения служил натриевый микроэлектрод.

Величина стационарного потенциала стеклоуглерода в расплавленном полисульфиде натрия (рис. 3.14) соответствовала ЭДС цепи (3). В начальной части поляризационной кривой не наблюдается заметного сдвига потенциала от первоначального значения. Дальнейшее повышение плотности тока ведет к постепенному смещению, а затем к резкому сдвигу потенциала в сторону электроотрицательных значений. Сдвиг потенциала происходит при 1.67 В относительно натриевого электрода сравнения. С помощью диаграммы состояния системы Na – S и зависимости ЭДС от состава,

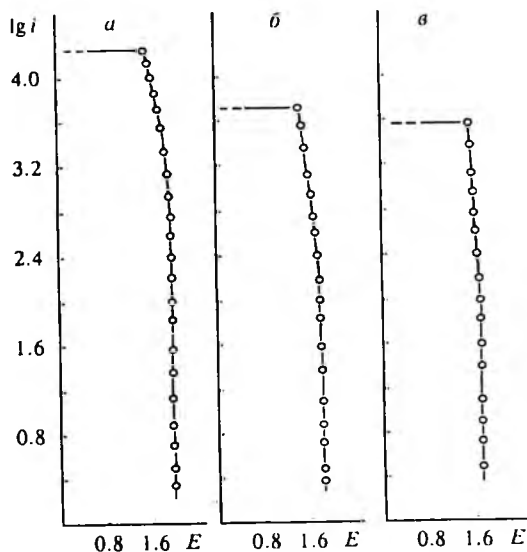
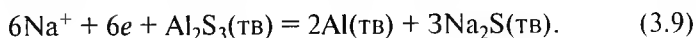


Рис. 3.14. Катодная поляризация стеклоглерида в импульс-ном гальваностатическом режиме в расплавленных полисульфидах натрия при 673 К. i — плотность тока ($\text{A} \cdot \text{м}^{-2}$);
 $a - \text{Na}_2\text{S}_5$, $б - \text{Na}_2\text{S}_4$, $в - \text{Na}_2\text{S}_3$

можно установить, что резкий сдвиг потенциала обусловлен изменением состава полисульфидного расплава в приэлектродном слое и кристаллизацией на поверхности электрода твердой фазы Na_2S_2 .

Стационарные потенциалы исследованных металлов незначительно отличаются от потенциала стеклоглерида [81]. На поляризационных кривых, снятых на вольфрамовом и молибденовом электродах, отсутствуют какие-либо особенности, связанные с образованием или восстановлением сульфидов этих металлов. Кривые имеют такой же вид, как и снятые на стеклоглерида. Повидимому, это связано с тем, что при 623 К процессы сульфидирования этих металлов протекают очень медленно.

На алюминиевом электроде (рис 3.15) при потенциале 0.84 ± 0.01 В происходит восстановление натрием сульфида алюминия:



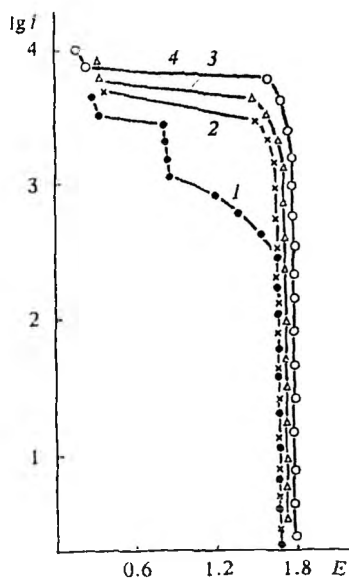
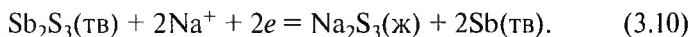


Рис. 3.15. Катодная поляризация различных конструкционных материалов в расплавленном Na_2S_3 при 623 К: 1 – алюминий, 2 – вольфрам, 3 – молибден, 4 – стеклоуглерод.

Разряд ионов натрия и их взаимодействие с Al_2S_3 следует рассматривать как единый электрохимический акт. Термодинамические расчеты показывают, что при 623 К потенциал реакции равен 0.87 ± 0.07 В. Это достаточно хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной. Аналогичный подход может быть распространен на поляризационные кривые для никеля и меди [41].

Как известно, натрий с сурьмой образуют два соединения, плавящиеся конгруэнтно: NaSb (т.пл. 738 К) и Na_3Sb (т.пл. 1129 К). На катодной поляризационной кривой (рис.3.16) представляет интерес рассмотреть четыре участка, где потенциал изменяется незначительно (участок I) или остается практически постоянным (участки II-IV) [82]. По-

тенциал сурьмяного электрода на участке I строго соответствует потенциалу индифферентного электрода в полисульфидном расплаве данного состава. Повышение плотности поляризующего тока ведет к небольшим концентрационным изменениям в приэлектродном слое и постепенному сдвигу потенциала в сторону более отрицательных значений. Индифферентность электрода обусловлена самопроизвольным формированием на поверхности сурьмы пленки Sb_2S_3 . Потенциал участка II может быть связан с разрядом ионов натрия при их одновременном взаимодействии с сульфидом сурьмы(III) с образованием расплавленного полисульфида натрия и твердой сурьмы:



Термодинамические расчеты подтверждают подобный механизм; расчетное значение потенциала, соответствующего протеканию реакции (3.10), составляет 1.17 В, что близко к экспериментально наблюдаемой величине.

В соответствии с фазовой диаграммой системы Na – Sb на поверхности сурьмяного электрода последовательно реализуются области Sb + NaSb (участок III, $E = 0.760 \pm 0.010$ В) и NaSb + Na₃Sb (участок IV, $E = 0.565 \pm 0.005$ В). В общем случае в области сплавообразования число вертикальных участков на кривой $\lg i = f(E)$ равно числу двухфазных областей на диаграмме состояния при данной температуре. На поверхности электрода, прежде всего, формируется слой с наименьшим содержанием выделяющегося металла. В дальнейшем последовательно образуются другие интерметаллические соединения.

В отличие от сурьмы теллур не взаимодействует с полисульфидным расплавом. При 523 К при поляризации теллура последовательно реализуются области: Te + NaTe₃, $E = 1.775 \pm 0.010$ В; NaTe₃ + Na₂Te₂, $E = 1.630 \pm 0.010$ В; Na₂Te₂ + Na₂Te, $E = 1.560 \pm 0.012$ В. Начальный участок кривой соответствует потенциалу индифферентного электрода в расплаве данного состава [83].

Приведенные выше значения потенциалов двухфазных областей при сплавообразовании на сурьме и теллуре в расплавах

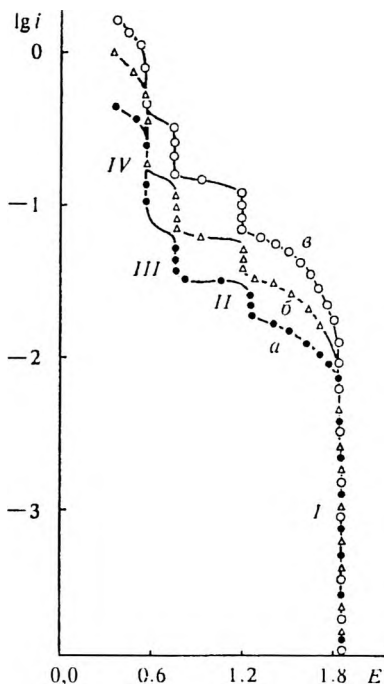


Рис. 3.16. Катодные поляризационные кривые на сурьме в расплавленном Na₂S₃. i – плотность тока (А·см⁻²). Температура (К): а – 533, б – 583, в – 633.

$\text{Na}_x\text{S}_{1-x}$ хорошо согласуются с результатами, полученными из аналогичных поляризационных измерений на этих же электродах в легкоплавких однокатионных электролитах $\text{NaNO}_2 - \text{NaOH}$, $\text{NaNO}_2 - \text{NaNO}_3$, $\text{NaNO}_2 - \text{NaHCOO} - \text{NaNO}_3$ [41, 82, 83]. Все изложенное однозначно указывает на участие ионов натрия в процессах сплавообразовании при катодной поляризации сурьмы и теллура в расплавленных полисульфидах натрия.

Извлечение термодинамической информации о теллуридах натрия из изучения катодной поляризации теллура в полисульфидных расплавах будет рассмотрено в пятой главе монографии.

3.2.6. Применение твёрдого электролита с кислородной проводимостью при изучении термодинамических свойств моносульфида натрия

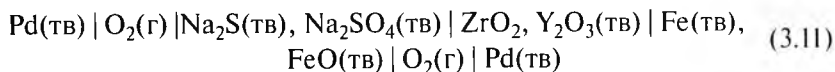
Все описанные в данном разделе электрохимические исследования системы натрий – сера проводились с применением твердых электролитов с проводимостью по ионам натрия, в качестве которых служили стекла с различным содержанием оксида натрия или керамические материалы – β или β'' - глинозём, представляющие собой полиалюминаты натрия (более подробно они рассмотрены в седьмой главе монографии в разделе, посвященном аккумулятору на основе системы натрий – сера).

Однако, как показано в работе [84], имеется возможность сконструировать цепь, позволяющую оценить интегральные термодинамические характеристики образования Na_2S из чистых компонентов в интервале температур 870–1000 К. Для этого в качестве твердого электролита применяют ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 . Такой твёрдый электролит обладает анионной проводимостью, причём число переноса ионов O^{2-} близко к единице.

Возможность применения подобных электролитов при изучении термодинамических свойств различных соединений постоянного состава в общем плане рассмотрена в монографии [16]. Как известно, ZrO_2 обладает структурой разупорядоченного флюорита с высокой концентрацией вакансий в подрешётке, по которым идет миграция ионов O^{2-} . Подробно это обсуждается, в

частности, в монографии [85]. При комнатной температуре ZrO_2 имеет моноклинную кристаллическую структуру, которая выше 1470 К переходит в тетрагональную, а при ещё более высокой температуре – выше 2570 К – в кубическую. Добавки некоторых гетеровалентных оксидов, включая Y_2O_3 , стабилизируют высокотемпературную флюоритную кубическую фазу, а также увеличивают концентрацию кислородных вакансий. Кубические твёрдые растворы в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ имеют широкую область гомогенности, что объясняется близостью кристаллических структур ZrO_2 и Y_2O_3 . Наивысший уровень проводимости наблюдается при молярных соотношениях $0.91 ZrO_2 + 0.09 Y_2O_3$.

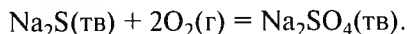
Цепь, изученная в работе [84], имела вид:



Левая часть цепи от твердого электролита ($ZrO_2, Y_2O_3(тв)$) представляла собой объект исследования, правая часть – электрод сравнения. Измерялась ЭДС цепи как функция температуры. Давление кислорода над системой сравнения ($Fe(тв), FeO(тв)$) в зависимости от температуры ранее изучалась Фредриксоном и Розеном [86]. Получена следующая зависимость (P в барах, T в К):

$$P(O_2) = -0.8839 - 26506 T^{-1} + 2.2012 \lg T$$

В интервале $860 \leq T \leq 1400$ К эта зависимость характеризует электрод сравнения. В левой части цепи происходит процесс:



В работе [84] исследование выполнено в интервале температур 870-1000 К. Энергия Гиббса образования $Na_2S(тв)$ в зависимости от температуры имеет вид (ΔG_T° в кДж×моль⁻¹):

$$\Delta G_T^\circ = 90.9 - 4.1407 T + 0.5415849 T \lg T,$$

погрешность ± 1.0 в кДж×моль⁻¹.

Энтальпия образования ΔH_{298}° (тв) в стандартных условия в работе [84] получена равной: $\Delta H_{298}^\circ = -369.0 \pm 1.0$ кДж×моль⁻¹.

Расчёт на основании экспериментальных данных выполнен с применением третьего закона термодинамики. С использованием имеющихся в литературе данных о C_p $\text{Na}_2\text{S(тв)}$ рассчитана стандартная энтропия соединения: $S_{298}^\circ = 97.0 \pm 2.0 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$.

Полученные в работе [84] значения стандартных термодинамических характеристик — ΔH_{298}° и S_{298}° для $\text{Na}_2\text{S(тв)}$ имеют весьма малую погрешность, они не выходят за пределы разброса соответствующих величин, приведённых в табл. 3.3.

Список литературы к главе 3

1. Sharma R.A. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119, № 11. P. 1439-1443.
2. Cunningham P.T., Johnson S.A., Cairns E.J. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119, № 11. P. 1448-1450.
3. Janz G.J., Tomkins R.P.T. Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. IV. Molten Salts. Washington: NSRDS — NBS. 1981. 861 p.
4. Cleaver B., Upton S.M. // Electrochim. Acta. 1991. V. 36, № 3-4. P. 673-677.
5. Cleaver B., Upton S.M. // Electrochim. Acta. 1991. V. 36, № 3-4. P. 679-687.
6. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 12. С. 1934-1936.
7. Juza R., Uphoff W. // Z. anorg. allg. Chem. 1956. Bd. 287, № 3. S. 113-119.
8. Mills K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. London: Butterworths, 1974. 845 p.
9. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
10. Letoffe J.M., Thourey J., Perachon G., Bousquet J. // Bull. Soc. Chim. France. 1976. № 3-4. P. 424-426.
11. Термические константы веществ. Вып. 10. М.: ВИНТИ АН СССР, 1981. 299 с.
12. Хачкурузов Г.А. // Термодинамика и кинетика химических процессов. Л.: ГИПХ, 1985. С. 3-9.
13. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances: Supplement. Berlin, 1977. 861 p.
14. Морачевский А.Г., Чекоев Н.Г., Демидов А.И. // Ж. прикл. химии. 1978. Т. 51, № 6. С. 1259-1262.

15. Nakajima T., Minami R., Nakanishi K., Watanabe N. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1974. V. 47, № 8. P. 1049-1053.
16. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем М.: Академкнига, 2003. 334 с.
17. Морачевский А.Г., Кохацкая М.С. Прикладная химическая термодинамика. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. 254 с.
18. Демидов А.И., Духанин Г.П., Симилов И.А., Морачевский А.Г. // *Электрохимия*. 1985. Т. 21, № 6. С. 853-854.
19. Морачевский А.Г., Демидов А.И., Матвеев В.А. // *Электрохимия*. 1982. Т. 18, № 9. С. 1251-1254.
20. Janz G.J. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17, Supl. № 2. P. 1-308.
21. Садуорс Дж., Тилли А. Сернонатриевые аккумуляторы. М.: Мир, 1988. 672 с.
22. Морачевский А.Г. // *Ж. прикл. химии*. 1996. Т. 69, № 9. С. 1409-1426.
23. Шапот М.Б., Морачевский А.Г., Байрачный Е.В. и др. Состояние и перспективы развития высокоэффективных среднетемпературных аккумуляторов. М.: Информэлектро, 1977. 76 с.
24. Rosen E., Tegman R. // *Chem. Scripta*. 1972. V. 2, № 5. P. 221-225.
25. Letoffe J.-M., Blachard J.-M., Bosquet J. // *Bull. Soc. Chim. France*. 1976. № 3-4. P. 395-398.
26. Sangster J., Pelton A.D. // *J. Phase Equilibria*. 1997. V. 18, № 1. P. 89-95.
27. Rosen E., Tegman R. // *Acta Chem. Scand*. 1971. V. 25, № 9. P. 3329-3336.
28. Oei D.-G. // *Inorg. Chem*. 1973. V. 12, № 3. P. 438-441.
29. Морачевский А.Г., Быкова М.А., Герасименко Л.Н. // *Ж. физич. химии*. 1971. Т. 45, № 8. С. 2066-2067.
30. Быкова М.А. Исследование термодинамических свойств металлических систем с сильными отклонениями от идеального поведения: Автореф. канд. дис. Л., 1971. 17 с.
31. Майорова Е.А., Романченко Н.М., Морачевский А.Г. // *Электрохимия*. 1981. Т. 17, № 4. С. 523-527.
32. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Романченко Н.М. // XII Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Рефераты докладов и сообщений. № 3. М.: Наука, 1981. С. 335.
33. Романченко Н.М. Термодинамическое и электрохимическое исследование систем натрий – халькоген: Автореф. канд. дис. Л., 1982. 15 с.
34. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Романченко Н.М., // *Науч. труды Московск. ин-та стали и сплавов*. 1983. № 148. С. 67-73.

35. Майорова Е.А., Романченко Н.М., Морачевский А.Г., Кручинина Е.Ю. // Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах. Апатиты: Кольский филиал АН СССР, 1984. С. 30-35.

36. Натрий. Свойства, производство, применение / А.Г. Морачевский, И.А. Шестёркин, В.Б. Буссе-Мачукас и др. / Под ред. А.Г. Морачевского. СПб.: Химия, 1992. 312 с.

37. Janz G.J., Rogers D.J. // J. Appl. Electrochem. 1983. V. 13, № 1. P. 121-131.

38. Gupta N.K., Tischer R.P. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119, № 8. P. 1033-1037.

39. Cleaver B., Davies A. // Electrochim. Acta. 1973. V. 18, № 10. P. 733-739.

40. Бикина Г.В. // Труды Ленингр. политехн. ин-та. 1976. № 343. С. 30-34.

41. Шаривкер В.С. Термодинамика и кинетика электродных процессов в расплавленных полисульфидах натрия или калия: Автореф. канд. дис. Л., 1988. 18 с.

42. Морачевский А.Г., Козин Л.Ф. // Термодинамика и материаловедение полупроводников. М.: Металлургия, 1992. С. 53-74.

43. Морачевский А.Г., Майорова Е.А. Физико-химические исследования металлургич. процессов. Межвуз. сб. УПИ им. С.М. Кирова. Свердловск, 1980. С. 36-50.

44. Tegman R. // Chem. Scripta. 1972. V. 2, № 1. P. 63-67.

45. Tegman R. // Chem. Scripta. 1976. V. 9, № 4. P. 158-166.

46. Teder R., Tiberg J. // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24, № 3. P. 158-166.

47. Cleaver B., Sime S.J. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28, № 5. P. 703-708.

48. Mc Kubre M.C.H., Tanzella F.L., Smedley S.I. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136, № 2. P. 303-305.

49. Cleaver B., Davies A. // Electrochim. Acta. 1973. V. 18, № 10. P. 727-731.

50. Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1986. № 6. С. 105-107.

51. Cleaver B., Davies A., Hames M. // Electrochim. Acta. 1973. V. 18, № 10. P. 719-726.

52. Cleaver B. // The Sulfur Electrode. New York: Acad. Press, 1983. P. 35-79.

53. Справочник по расплавленным солям Т. 1 / Пер. с англ. под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1971 168 с.

54. Suski L., Kolacz J. // J. Appl. Electrochem. 1980. V. 10, № 5. P. 683-686.

55. Варакин И.Н. Электрохимическое поведение расплавленных полисульфидов щелочных металлов и таллия: Автореф. канд. дис. Ростов-на-Дону, 1985. 20 с.
56. Лисенко В.С., Архипова Н.В., Варакин И.Н., Тарасов С.В. // Исследования в области прикладной электрохимии: Межвуз. сб. Саратов: Изд-во Саратовск. госуд. ун-та, 1984. С. 33-36.
57. Wang M.-H., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142, № 3.
58. Великанов А.А., Кусницына Т.А., Мустьяца О.Н., Зинченко В.Ф. // Структура и свойства некристаллических полупроводников. Л.: Наука, 1976. С. 366-370.
59. Душейко В.А., Зинченко В.Ф., Мустьяца О.Н. и др. // Укр. хим. ж. 1985. Т. 51, № 6. С. 614-616.
60. Душейко В.А., Мустьяца О.Н., Зарубицкий О.Г. // Укр. хим. ж. 1988. Т. 54, № 4. С. 330-383.
61. Мустьяца О.Н., Власенко Г.Г., Зарубицкий О.Г. // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 3. С. 362-367.
62. Морачевский А.Г., Шаривкер В.С. Демидов А.И. и др. // Расплавы. 1988. Т. 2, № 1. С. 116-117.
63. Алабышев А.Ф., Морачевский А.Г., Феенберг И.Я. // Электрохимия. 1966. Т. 2, № 7. С. 822-825.
64. Морачевский А.Г., Феенберг И.Я. // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 11. С. 1316-1317.
65. Морачевский А.Г., Быкова М.А. // Ионные расплавы. Вып. 2. Киев: Наукова думка, 1974. С. 46-65.
66. Варакин И.Н., Лисенко В.С., Львов А.Л. Импеданс границы расплавленный полисульфид натрия – стеклоуглерод. Деп. в Информэлектро, М., 1984. № 390-84 Деп. 10 с.
67. Selis S.M. // Electrochim. Acta. 1970. V. 15, № 8. P. 1285-1292.
68. South K.D., Sudworth J.L., Gibson J.G. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119, № 5. P. 554-558.
69. Armstrong R.D., Dickinson T., Reid M. // Electrochim. Acta. 1975. V. 20, № 10. P. 709-714.
70. Knoedler R. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134, № 6. P. 1419-1424.
71. Armstrong R.D., Dickinson T., Reid M. // Electrochim. Acta. 1976. V. 21, № 11. P. 935-942.
72. Johnson P.J., Koenig A.A. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137, № 4. P. 1121-1125.
73. Knoedler R., Bansemir W. // J. Appl. Electrochem. 1985. V. 15. P. 387-392.
74. Thompson S.D., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136, № 11. P. 3362-3369.

75. Yoshida T., Nakajima K. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128, № 1. P. 1-6.
76. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я. // Изв. АН Латв. ССР, сер. химич. 1979. № 3. С. 305-309.
77. Ацтиньш А.Я., Зекунде А.А., Калнынь А.Я. и др. // Изв. АН Латв. ССР, сер. химич. 1979. №3. С. 310-312.
78. Ацтиньш А.Я., Калнынь А.Я., Сиротина Э.А. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 11. С. 1553-1555.
79. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б. // Пятая конф. соц. стран по химии расплавленных солей: Тезисы докл. Киев: Наукова думка, 1984. С. 30-31.
80. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С. // Шестая конф. соц. стран по химии расплавленных солей: Расширенные тезисы докл. Смоленце, ЧССР, 1988. С. 90-93.
81. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С., Демидов А.И. // Расплавы. 1989. Т. 3, № 5. С. 88-90.
82. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С., Демидов А.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 698-699.
83. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С., Демидов А.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 699-700.
84. Lindberg G., Larsson A., Raberg M. et al. // J. Chem. Thermod. 2007. V. 39. P. 44-48.
85. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1976. 312 с.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ – СЕЛЕН

4.1. Система литий – селен

4.1.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства селенида лития

Литий с селеном образует только одно соединение Li_2Se , которое плавится конгруэнтно при температуре 1575 ± 15 К. В богатой селеном области составов наблюдается расслоение [1]. Оптимизированная диаграмма состояния системы $\text{Li} - \text{Se}$ приведена на рис. 4.1. В табл. 4.1 дается характеристика фазовых равновесий в этой системе по данным обобщающей работы Сентгстера и Пелтена [2].

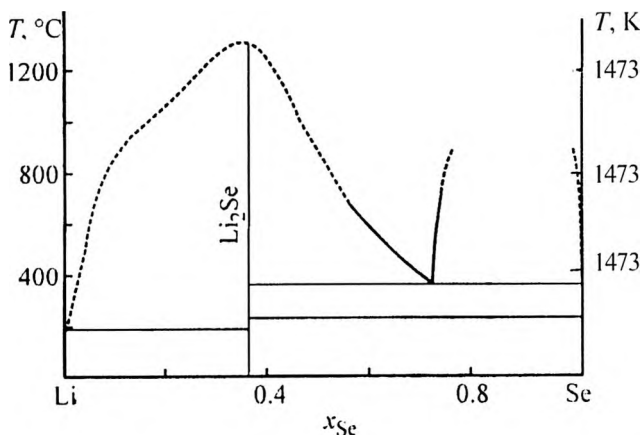


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма системы литий – селен

Таблица 4.1

Характеристики фазовых равновесий в системе литий – селен по данным работы [2]

Равновесие	Содержание селена (ат.%) в равновесных фазах			T, К	Тип равновесия
$\text{ж} \leftrightarrow (\beta\text{Li})$	0	0		453.8	плавление
$\text{ж} \leftrightarrow (\beta\text{Li}) + \text{Li}_2\text{Se}$	0	0	33.3	453.8	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Se}$		33.3		1575 ± 25	конгр. плавл
$\text{ж}_1 \leftrightarrow \text{ж}_2 + \text{Li}_2\text{Se}$	70 ± 2	99.5	33.3	623 ± 5	монотект. превр.
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Se} + (\gamma\text{Se})$	~ 100	33.3	~ 100	494	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow (\gamma\text{Se})$		100		494	плавление

Как следует из работ [2, 3] сведения о термодинамических свойствах селенида лития довольно ограничены. Величина энтальпии образования Li_2Se в стандартных условиях определена методом фторной калориметрии: $\Delta H_{298}^\circ = -425.9 \pm 8.4 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ [4]. Экспериментальных данных относительно теплоемкости и стандартной энтропии для селенида лития не имеется, величина S_{298}° оценивается с помощью приближённых методов.

Расчёт стандартной энтропии Li_2Se по методу Латимера приводит к величине S_{298}° , равной $96.2 \pm 20.9 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$, а по методу Воронина $69.9 \pm 12.6 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ [3]. В справочнике Миллса [5] указывается близкая величина: $71.1 \pm 12.6 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$. То же значение стандартной энтропии закладывается в основу расчётов в справочном руководстве Барина с соавторами [6]. В обзоре Смита и Мозера [7] рекомендуется следующая зависимость теплоемкости $\text{Li}_2\text{Se}(\text{тв})$ от температуры: $C_p = 74.8 + 0.0103T \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$, в обзоре [2] дополнительно указывается и несколько иная зависимость: $C_p = 66.1 + 0.018T \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$.

Дополнительные сведения о термодинамических свойствах моноселенида лития были получены из измерений ЭДС цепей с жидкими сплавами и из изучения поляризации селена в легкоплавких электролитах, что будет рассмотрено в последующих разделах.

4.1.2. Термодинамические свойства расплавов системы литий – селен

Первые сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов системы литий – селен получены в работе [8]. Авторы измеряли ЭДС концентрационных цепей, в которых сплавы лития с селеном ($x_{\text{Li}} \leq 0.464$) находились в непосредственном контакте с расплавленным электролитом $\text{LiBr} - \text{RbBr}$ (т.пл. 540 К) или $\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiI}$ (т.пл. 614 К). Экспериментальные данные представлены только графически. Взаимодействие сплавов лития с солевыми расплавами существенно затрудняет интерпретацию результатов измерений ЭДС. Тем не менее на основании полученных данных в работе [8] рассчитано изменение энергии Гиббса при образовании $\text{Li}_2\text{Se(тв)}$ из чистых жидких компонентов при температуре 633 К. Оно оценивается равным $-393 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$.

В работе Чекоева и Морачевского [9] термодинамические свойства жидких сплавов лития с селеном в богатой селеном области составов ($0.002 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.159$, 12 составов) изучены также методом ЭДС, но литий и его сплавы в селеном отделялись от солевого электролита мембранами из фторборатного стекла, содержащего оксид лития (мас.%): $\text{Li}_2\text{O} - 8.3$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 84.7$, $\text{LiF} - 7.0$. Результаты измерений ЭДС при температуре 693 К и рассчитанные на их основании термодинамические функции приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

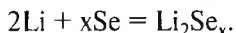
**Термодинамические свойства жидких сплавов
системы литий – селен при 693 К**

x_{Li}	$E, \text{ В}$	a_{Li}	ΔG_{Li}	ΔG
			$\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	
0.002	2.083	7.15×10^{-16}	-201.0	-0.42
0.009	2.083	7.15×10^{-16}	-201.0	-2.27
0.017	2.085	6.91×10^{-16}	-201.2	-3.43
0.018	2.084	7.03×10^{-16}	-201.1	-3.73
0.025	2.086	6.80×10^{-16}	-201.3	-4.96

x_{Li}	$E, \text{ В}$	a_{Li}	ΔG_{Li}	ΔG
			кДж×моль ⁻¹	
0.039	2.086	6.80×10^{-16}	-201.3	-7.78
0.045	2.087	6.69×10^{-16}	-201.4	-9.03
0.060	2.086	6.80×10^{-16}	-201.3	-12.0
0.085	2.086	6.80×10^{-16}	-201.3	-17.1
0.116	2.087	6.69×10^{-16}	-201.4	-23.4
0.132	2.086	6.80×10^{-16}	-201.3	-26.7
0.159	2.086	6.80×10^{-16}	-201.3	-32.0

В соответствии с диаграммой состояния ЭДС цепи в изученной области составов сохраняет постоянное значение. Средняя величина при 693 К равна $2.085 \pm 0.002 \text{ В}$. Среднее значение парциальной молярной энергии Гиббса для лития при этой температуре соответственно равно: $\Delta G_{\text{Li}} = -201.2 \pm 0.2 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. Среднее значение активности лития в жидких сплавах с селеном в области расслоения равно: $a_{\text{Li}} = (6.83 \pm 0.24) \times 10^{-16}$.

В работе [8] отмечается, что процесс взаимодействия лития с селеном в жидком состоянии следует описывать реакцией:



На основании такого подхода используются коэффициент активности и активность для Li_2 . При систематических исследованиях термодинамических свойств жидких сплавов лития [10] нам не представляется это удобным и в достаточной мере обоснованным.

В изученной в работе [9] области составов интегральную молярную энергию Гиббса ΔG и для системы $\text{Li} - \text{Se}$ можно оценить исходя из постоянства величины ΔG_{Li} , принимая во внимание, что при 693 К в равновесии со сплавом лития находится практически чистый селен, а можно рассчитать обычным путем без учета специфики взаимодействия между компонентами рассматриваемой системы:

$$\Delta G = (1 - x_{Li}) \int_0^{x_{Li}} \frac{\Delta G_{Li}^{изб}}{(1 - x_{Li})^2} dx_{Li} + \Delta G^{ид},$$

где $\Delta G_{Li}^{изб}$ — парциальная молярная избыточная энергия Гиббса для лития, $\Delta G^{ид}$ — изменение энергии Гиббса для идеального раствора при данном составе и температуре. Оба подхода дают одинаковый результат (693 К, ΔG в кДж×моль⁻¹):

x_{Li}	ΔG	x_{Li}	ΔG	x_{Li}	ΔG
0.02	-4.06	0.08	-16.11	0.14	-28.17
0.04	-8.06	0.10	-20.16	0.16	-32.20
0.06	-12.08	0.12	-24.21	0.18	-36.22

Как выше отмечалось, в системе Li — Se образуется только одно и весьма прочное соединение Li₂Se, не имеющее видимой области гомогенности. Это обстоятельство и постоянство ΔG_{Li} в изученном интервале составов делают возможной приближенную оценку изменения энергии Гиббса для реакции:



На рис. 4.2 точка пересечения штриховых прямых отвечает предельному значению энергии Гиббса реакции (4.1) при рассматриваемой температуре, которое оказывается равным -134.1 кДж×(г.ат.)⁻¹. При рассмотрении жидких сплавов мы преимущественно используем в качестве эквивалентного обозначение кДж×моль⁻¹, подразумевая моль жидкого сплава соответствующего состава.

Реально экстремум кривой, выражающей зависимость ΔG от состава сплава должен быть более плавным, сглаженным и по абсо-

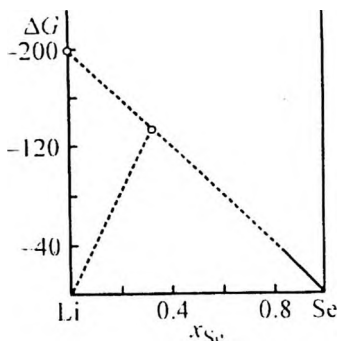


Рис. 4.2. Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса (ΔG , кДж×моль⁻¹) системы литий — селен от состава при 693 К [3]

лутной величине несколько меньше, что ещё более приближает полученный результат к приводимому в работе [8]: при 633 К для реакции (4.1) он составляет -131.1 кДж (для Li_2Se $\Delta G_{633}^\circ = -393.3$ кДж \times моль $^{-1}$).

4.1.3. Катодная поляризация твёрдого селена в расплавленных электролитах

Как уже выше отмечалось, методом снятия поляризационных кривых может быть получена полезная информация о термодинамических характеристиках процесса сплавообразования. В работе [11] исследован процесс сплавообразования при выделении лития на твёрдом селеновом катоде из расплавов $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ и $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ при температуре 423 К. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом (скорость развертки потенциала 8 мВ \times с $^{-1}$) и в импульсном гальваностатическом режимах. Активная масса рабочего электрода представляла собой смесь селена (квалификация «ос. ч.») с графитом («спектрально чистый») в соотношении 4:1. Добавление графита к селену необходимо для обеспечения электропроводимости активной массы. Смесь запрессовывалась в трубочку из оксида бериллия.

На катодно-анодной поляризационной кривой, снятой в потенциодинамическом режиме в расплаве $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$, наблюдается одна волна при потенциале 2.08 ± 0.02 В относительно литиевого электрода сравнения (рис. 4.3, а). Эта волна носит обратимый характер и отвечает процессу разряда ионов лития на селеновом катоде с одновременным взаимодействием выделяющегося лития с селеном. При этом на поверхности электрода возможно образование гетерогенного сплава $\text{Se} + \text{Li}_2\text{Se}$.

При переходе к двухкатионному нитратному расплаву на катодной поляризационной кривой фиксируются две волны при потенциалах 2.19 ± 0.01 и 2.07 ± 0.02 В (рис. 4.3, б), которые соответствуют разряду ионов калия и лития с образованием соответствующих селенидов. Реверс поляризации при потенциале 1.0 В приводит к появлению на анодной ветви поляризационной кривой двух волн, связанных с электрохимическим растворением

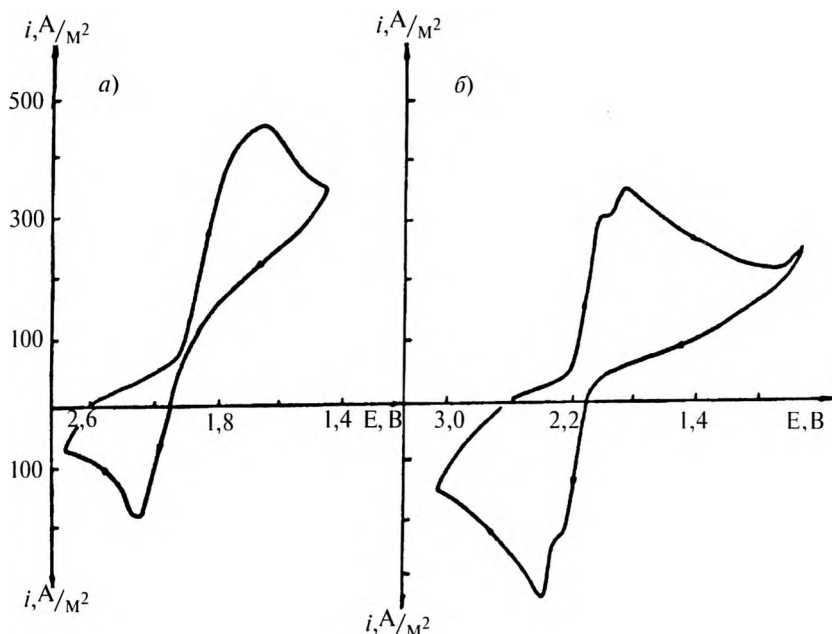


Рис. 4.3. Катодно-анодные потенциодинамические кривые, полученные на селеновом электроде при 423 К в расплавах $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ (а), $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (б). Плотность тока, i в $\text{A} \times \text{м}^{-2}$ [11]

образовавшихся при катодной поляризации селенидов калия и лития в расплавленном электролите.

Для установления более точных значений потенциалов разряда ионов лития и калия на селеновом катоде в электролитах $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ и $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ были сняты поляризационные кривые в импульсном гальваностатическом режиме. На поляризационной кривой, снятой в однокатионном электролите, имеется один участок постоянства потенциала 2.098 ± 0.002 В (рис. 4.4, а), а в двухкатионном — два участка при потенциалах 2.179 ± 0.002 В и 2.089 ± 0.002 В относительно литиевого электрода сравнения (рис. 4.4, б). Величины потенциалов этих участков хорошо согласуются со значениями потенциалов, определенных экстраполяцией восходящих ветвей поляризационных кривых,

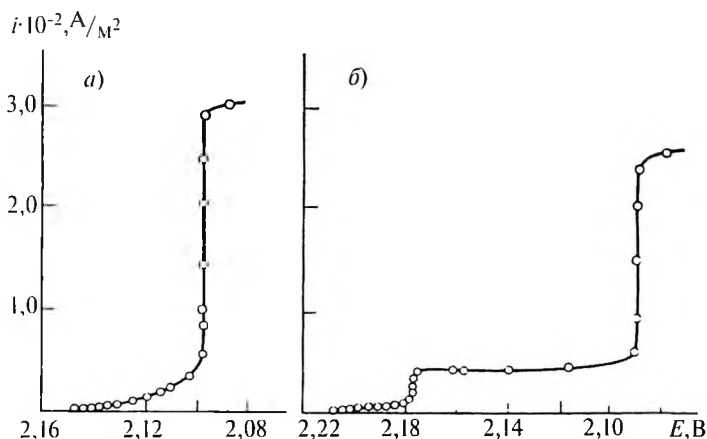
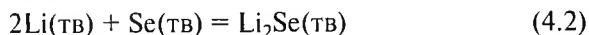


Рис. 4.4. Поляризационные кривые, снятые на селеновом электроде в импульсном гальваностатическом режиме при 423 К в расплавах $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ (а), $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (б). Плотность тока, i в $\text{A} \times \text{м}^{-2}$ [11]

полученных в потенциодинамическом режиме, на нулевое значение тока. Некоторое различие в потенциалах выделения лития на селеновом катоде в одно- и двухкатионном электролитах, вероятно, обусловлено влиянием ионов калия на процесс сплавообразования лития с селеном.

На основании значения потенциала выделения лития на селеновом катоде из однокатионного электролита было рассчитано изменение энергии Гиббса при образовании Li_2Se из чистых компонентов при 423 К. Указанный выше потенциал для однокатионного электролита обусловлен наличием в поверхностном слое электрода двухфазной смеси $\text{Se} + \text{Li}_2\text{Se}$. Таким образом, для реакции:



изменение энергии Гиббса при 423 К оказывается равным -404.9 кДж. Соответственно для образования соединения $\text{Li}_{0.667}\text{Se}_{0.333}$ из чистых твёрдых компонентов при 423 К $\Delta G_{423}^\circ = -135 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$.

Полученная величина энергии Гиббса для соединения Li_2Se хорошо согласуется с ранее приведёнными результатами работы [9], так как величины изменения энергии Гиббса при переходе чистых компонентов из одного агрегатного состояния в другое очень не велики и не оказывают заметного влияния на величину изменения энергии Гиббса при образовании соединения из чистых компонентов.

Величина изменения энтальпии при образовании $\text{Li}_2\text{Se(тв)}$ из чистых компонентов может быть приближённо оценена с помощью уравнения (T в К):

$$\Delta H_T^\circ = \Delta G_T^\circ + T \Delta S_{298}^\circ.$$

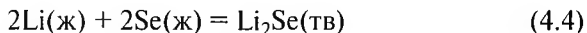
Для лития (табл.1.3) $S_{298}^\circ = 29.09 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$, для селена (табл. 2.2) $S_{298}^\circ = 42.27 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$. Если принять значение энтропии Li_2Se при стандартной температуре по данным справочника [5], то тогда для реакции (4.2) при $\Delta G_{423}^\circ = -404.9 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ в соответствии с уравнением (4.3) получаем $\Delta H_{423}^\circ = -417.3 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$, что близко к указанной выше величине ΔH_{298}° , определённой методом фторной калориметрии [4].

На кривых выключения, записанных после катодной поляризации твёрдого селенового электрода в однокатионном нитратно-нитритно-гидроксидном расплаве при 423 К, фиксируется одна «площадка» постоянства потенциала $2.098 \pm 0.002 \text{ В}$, а в двухкатионном нитратном расплаве — две: при потенциалах $2.173 \pm 0.003 \text{ В}$ и $2.090 \pm 0.003 \text{ В}$, связанных с процессами растворения образовавшихся при катодной поляризации селенидов лития и калия соответственно [3, 11].

4.1.4. Катодная поляризация жидкого селена в расплавленных электролитах

В работе [12] приводятся результаты исследования электрохимического поведения электрода, представляющего собой пористую графитовую подложку, пропитанную селеном при 823 К, т.е. селен находится в жидком состоянии. На поляризационных кривых, снятых на таком электроде в расплаве $\text{LiF} - \text{LiCl}$, имеется

один участок постоянства потенциала 2.203 ± 0.005 В относительно жидкого литиевого электрода сравнения, а в электролите LiCl – KCl – два участка при потенциалах 2.303 ± 0.006 В и 2.204 ± 0.007 В. Величины потенциалов этих участков хорошо согласуются со значениями потенциалов, полученных путем экстраполяции на нулевое значение тока восходящих ветвей поляризационных кривых, снятых в потенциодинамическом режиме [12]. Из поляризационных измерений при 823 К в электролите LiF – LiCl следует, что для реакции:



величина $\Delta G_{823}^\circ = -425.1$ кДж \times моль $^{-1}$. Если принять во внимание указанные выше температуры и энтальпии плавления исходных компонентов – лития и селена – не учитывая теплоёмкости участников реакции, согласие между полученными из поляризационных измерений при различном агрегатном состоянии исходных компонентов, вполне хорошее.

4.2. Система натрия – селен

4.2.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства селенидов натрия

Натрий с селеном образует плавящееся конгруэнтно соединение Na₂Se (т.пл. выше 1150 К) и ряд селенидов Na₂Se₂, Na₂Se₃, Na₂Se₄, Na₂Se₆, плавящихся конгруэнтно [13-15]. На фазовой диаграмме, приводимой в справочниках [16, 17] области расслоения в богатой селеном части системы не указывается. Исследования системы методом ЭДС позволили не только выявить наличие области расслоения, но и определить её границы со стороны натрия [18-22]. Со стороны селена о границах области расслоения можно судить на основании измерений электрической проводимости очень разбавленных растворов натрия в жидком селене [23]. Характеристики фазовых равновесий в системе Na – Se приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Характеристики фазовых равновесий в системе
натрий – селен по данным работы [15]**

Равновесие	Содержание селена (ат.%) в равновесных фазах			T, К	Тип равновесия
$\text{ж} \leftrightarrow (\beta\text{Na})$	0			371	плавление
$\text{ж} \leftrightarrow (\beta\text{Na}) + \text{Na}_2\text{Se}$	~0	~0	33.3	371	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Se}$	33.3			1150	конгр. плавл.
$\text{ж} + \text{Na}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Se}_2$	~52	33.3	50	768	перитект. превр.
$\text{ж} + \text{Na}_2\text{Se}_2 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Se}_3$	~64	50	60	586	перитект. превр.
$\text{ж} + \text{Na}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Se}_4$	~69	60	66.7	563	перитект. превр.
$\text{ж} + \text{Na}_2\text{Se}_4 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Se}_6$	~77	66.7	75	531	перитект. превр.
$\text{ж}_2 \leftrightarrow \text{ж}_1 + \text{Na}_2\text{Se}_6$	78	~99,95	75	528	монотект. превр.
$\text{ж}_2 \leftrightarrow \text{ж}_1 + \text{Na}_2\text{Se}_6$	99,98	100	75	494	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow (\gamma\text{Se})$	100			494	плавление

На рис. 4.5 приведена оптимизированная фазовая диаграмма системы натрия – селен по данным обобщающей работы Сенгстера и Пелтона [15] с указанием области расслоения по данным упомянутых выше работ. На рис. 4.6 в укрупненном виде приведена граница области расслоения со стороны селена по данным работы [23] (измерения электропроводимости), область составов $0 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.01$.

Имеется мало сведений о термодинамических свойствах твердых фаз, образующихся в системе Na – Se. Расчёты некоторых термодинамических свойств селенидов натрия на основе фазовой диаграммы и термодинамических свойств жидких сплавов выполнены в работе [19]. Метод расчёта основан на равенстве химических потенциалов компонентов в жидкой и твердой фазах вдоль линии ликвидуса и подробно описан Ворониным [24]. Результаты расчётов приведены в табл. 4.4.

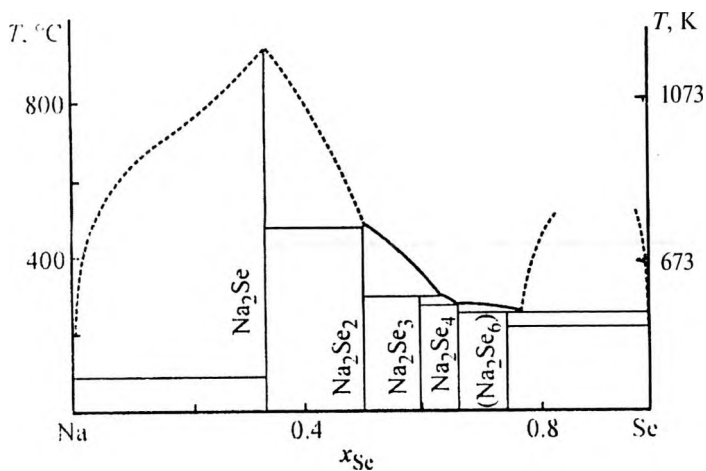


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма системы натрий – селен

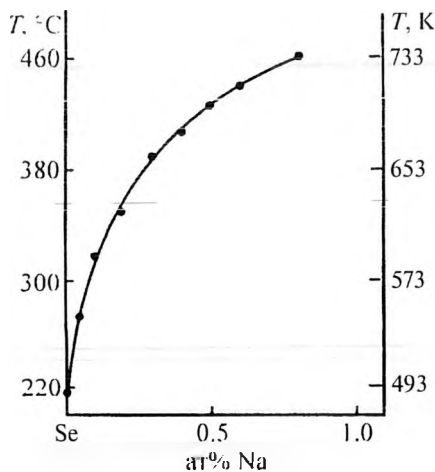


Рис. 4.6. Линия ликвидуса в системе натрий – селен в области составов $0 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.01$ по данным работы [23]

Термодинамические свойства соединений натрия с селеном [19]

Термодинамическая функция	Соединение			
	Na ₂ Se	Na ₂ Se ₂	Na ₂ Se ₃	Na ₂ Se ₆
ΔH_T , кДж×моль ⁻¹	-395.7±8.7 (835 K)	-400.0±4.8 (696 K)	-467.0±5.5 (573 K)	-519.6±13.2 (558 K)
ΔS_T , Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹	-69.3±6.3 (835 K)	-76.0±12.0 (696 K)	-	-
$\Delta H_{пл}$, кДж×моль ⁻¹	-	15.6±5.2	19.5±4.5	22.8±5.4
$\Delta S_{пл}$, Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹	-	20.4±6.8	33.5±7.5	40.2±7.8

Ввиду недостаточно надежных сведений о положении линии ликвидуса в области гомогенности, приводимые в табл. 4.4 значения термодинамических функций следует рассматривать как приближенные. Исследование термодинамики процессов сплавообразования методом снятия поляризационных кривых в системе Na — Se проводить нельзя из-за взаимодействия образующихся селенидов натрия с расплавленным электролитом.

В справочнике Миллса [5] для системы Na — Se приводятся стандартные термодинамические характеристики только для двух селенидов натрия:

Соединение	ΔH_{298}° , кДж×моль ⁻¹	S_{298}° , Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹
Na ₂ Se	-342.6±9.3	97.8±18.9
Na ₂ Se ₂	-388.0±42.0	125.6±2.0

4.2.2. Термодинамические свойства расплавов системы натрий — селен

Все исследования термодинамических свойств жидких сплавов натрия с селеном выполнены методом ЭДС с применением твёрдых электролитов с проводимостью по ионам натрия. Следует отметить, что изучение системы Na — Se связано с серьёзными экспериментальными трудностями, обусловленными высоким

давлением пара селена, коррозионной агрессивностью расплава, склонностью его к переохлаждению. В первоначальных исследованиях, рассмотренных в работе [14], в качестве твёрдого электролита служили промышленные сорта стёкол № 46, пирекс, имеющие относительно невысокое содержание Na_2O . Такие стёкла обеспечивают достаточно хорошую воспроизводимость результатов при температурах выше 610-630 К, но утрачивают натриевую функцию при более низких температурах. Вероятно, это вызвано очень малой величиной активности натрия в таких расплавах и связанной с этим недостаточной величиной тока обмена на границе стекло – расплав. Позднее были синтезированы стекла с высоким содержанием оксида натрия, которые дали возможность расширить пределы измерений [20]. Тумидайский и Тогури [25] при исследовании расплавов натрий – селен методом ЭДС в качестве твёрдого электролита использовали β -глинозём.

В работе [18], носящей характер предварительного исследования, изучены сплавы только шести составов ($0.12 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.50$) в различных интервалах температур. В изученной области составов при 800 К зависимость $\lg a_{\text{Na}} = f(x_{\text{Na}})$ близка к линейной и описывается уравнением:

$$\lg a_{\text{Na}} = -12.94 + 5.55(x_{\text{Na}} - 0.1).$$

Более позднее исследование [26] охватывает область разбавленных по натрию растворов ($0.009 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.196$), изучены сплавы 24 составов при температурах 770-860 К. Сплавы готовили путем непосредственного взаимодействия высокочистых компонентов в атмосфере аргона. После каждого опыта проводился контрольный анализ сплавов методом пламенной фотометрии. Содержание натрия в анализируемых пробах определялось после удаления селена.

В пределах ошибки опыта во всей изученной области составов величина ЭДС сохраняла постоянное значение, не зависела от состава.

Среднее значение ЭДС при 800 К было равно 1.999 ± 0.021 В и при 850 К 2.003 ± 0.022 В. Отклонение от среднего значения

ЭДС не превышало $\pm 1.1\%$. Всё это указывает на наличие области расслоения. Рассчитанная из измерений ЭДС величина парциальной молярной избыточной энергии Гиббса для натрия равна $-192.0 \pm 2.0 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ при 800 К и $-193.3 \pm 2.1 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ при 850 К. Величины активности натрия соответственно равны 2.6×10^{-13} и 1.3×10^{-12} .

Следует отметить, что в системах Li – Se и K – Se, близких по характеру взаимодействия между компонентами к системе Na – Se, четко фиксируются области расслоения.

Для установления границы области расслоения было необходимо расширить температурный интервал измерений ЭДС в сторону более низких температур, что потребовало применения более высокопроводящих стёкол. Применение стёкол с высоким содержанием Na_2O позволяет решить эту задачу, расширяет возможности электродной системы натрий – стекло [22, 27, 28]. Были изготовлены стёкла двух составов (мас.%): $\text{SiO}_2 - 71.5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3.5$, $\text{Na}_2\text{O} - 25.0$ и $\text{SiO}_2 - 62.0$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5.0$, $\text{Na}_2\text{O} - 33.0$. Оба состава стекол показали одинаковые эксплуатационные характеристики. Стекла с высоким содержанием Na_2O сохраняли натриевую функцию в халькогенидных расплавах вплоть до 400 К. Верхний предел измерений определялся температурой размягчения стекла (около 850 К). Конструкция натриевого электрода ранее описана.

В работе [20] система натрий – селен исследовалась методом ЭДС в интервале температур 480–800 К и составов $0.016 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.347$, включающем в себя как однофазную, так и двухфазную области. Измерения проводились в политермическом режиме, скорость изменения температуры как при нагреве, так и при охлаждении не превышала $1 \text{ К} \times \text{мин}^{-1}$. В этих условиях переохлаждения не наблюдалось, переход через фазовую границу характеризовался четким изломом на кривой зависимости $E = f(T)$ (рис. 4.7). Расхождение в величинах ЭДС при нагреве и охлаждении сплава не превышало 3–5 мВ (менее 0.3% от измеряемой величины), что свидетельствовало об обратимой работе ячейки и постоянстве состава сплава в ходе измерений для сплавов за пределами двухфазной области.

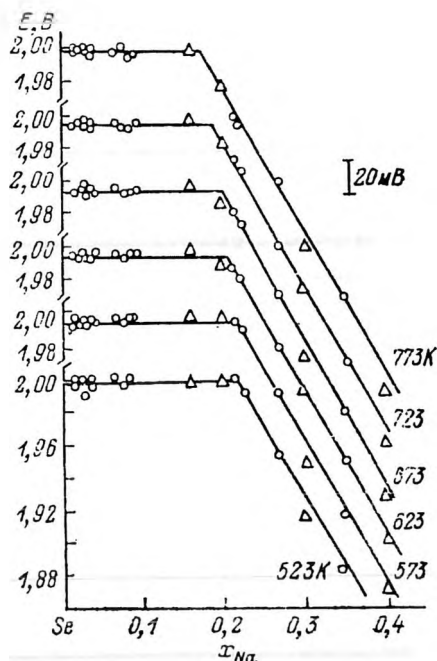


Рис. 4.7. Зависимость ЭДС (E , В) от состава для ряда температур в системе натрий – селен по данным работы [20]

На графиках $E = f(x_{\text{Na}})$, построенных для различных температур, имеются участки с постоянной величиной ЭДС (рис. 4.8), равной (В): 1.998 ± 0.003 (523 К), 1.995 ± 0.002 (573 К), 1.994 ± 0.002 (623 К), 1.993 ± 0.003 (673 К), 1.995 ± 0.002 (723 К), 1.996 ± 0.003 (773 К). Представленная ранее граница области расслоения со стороны натрия (рис. 4.5) построена на основании изломов кривых.

Выполненные экспериментальные исследования [18, 20, 26] позволяют рекомендовать термодинамические характеристики для жидких сплавов системы натрий – селен в интервале составов $0.025 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.500$ (табл. 4.5).

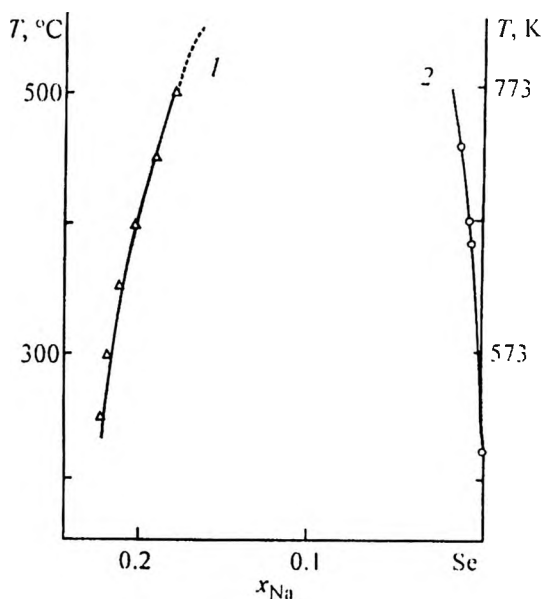


Рис. 4.8. Границы области расслоения
в системе натрий – селен в укрупнённом виде

Таблица 4.5

Рекомендуемые термодинамические характеристики системы натрий –
селен по данным работ [18, 20, 26]

x_{Na}	$E, \text{ В}$	$dE/dT, \text{ мВ/100К}$	a_{Na}	γ_{Na}	ΔG_{Na}	ΔG	ΔH
					кДж×моль ⁻¹		
0.200	1.978	-9.0	3.43×10^{-13}	1.71×10^{-12}	-190.9	-38.5	-39.7
0.250	1.927	-14.3	7.16×10^{-13}	2.86×10^{-12}	-186.0	-47.9	-49.5
0.300	1.878	-18.4	1.47×10^{-12}	4.91×10^{-12}	-181.2	-57.0	-59.4
0.350	1.825	-22.1	3.17×10^{-12}	9.06×10^{-12}	-176.1	-66.0	-68.5
0.400	1.770	-26.0	7.03×10^{-12}	1.76×10^{-11}	-170.8	-74.0	-78.5
0.450	1.720	-28.9	1.45×10^{-11}	3.22×10^{-11}	-166.0	-82.5	-88.0
0.500	1.664	-32.5	3.26×10^{-11}	6.52×10^{-11}	-160.6	-89.3	-96.8

В уже упоминавшейся работе Тумидайского и Тогури [25], опубликованной значительно позднее наших исследований, ЭДС цепи измерялась с высокой точностью при двух температурах: 583 К ($0.028 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.253$, 8 составов) и 621 К ($0.002 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.457$, 19 составов). Авторы [25] сопоставляют результаты своего исследования с данными работ [18, 26], но, к сожалению не рассматривают работу [20], которая является наиболее информативной. Полученные в работе [25] величины ЭДС полностью совпадают с результатами работы [20]. Так, например, в области расслоения при 573 К по данным [20] среднее значение ЭДС равно 1.995 ± 0.002 В. В работе [25] при 583 К в области расслоения получены следующие величины:

1.9963 В ($x_{\text{Na}} = 0.065$), 1.9966 В ($x_{\text{Na}} = 0.125$), 1.9960 В ($x_{\text{Na}} = 0.153$). В своей работе Тумидакский и Тогури ошибочно утверждают, что до их сообщения [25] в литературе не имелось сведений о наличии в системе Na — Se области расслоения. Даже, если в поле зрения авторов не попала работа [20], наличие расслоения отмечается в других наших работах, на которые есть ссылки в статье канадских исследователей [25]. Нельзя согласиться с критическими замечаниями относительно точности наших работ. Расхождение между результатами работы [20] и опубликованной спустя десять лет работы [25] составляет для изученных составов менее 2 мВ при измеряемой величине около 2 В.

Список литературы к главе 4

1. Cunningham P.T., Johnson S.A., Cairns E.J. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118, № 12. P. 1941-1944.
2. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilibria. 1997. V. 18, № 2. P. 181-184.
3. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 4. С. 553-555.
4. Ader M. // J. Chem. Thermod. 1974. V. 6, № 6. P. 587-597.
5. Mills K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. London: Butterworths, 1974. 845 p.
6. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances: Supplement. Berlin, 1977. 861 p.
7. Smith J.F., Moser Z. // J. Nucl. Mater. 1976. V. 59. P. 158-174.

8. Cairns E.J., Kucera G.H., Cunningham P.T. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120, № 5. P. 591-594.
9. Чекоев Н.Г., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1978. Т. 51, № 10. С. 2348-2350.
10. Морачевский А.Г., Демидов А.И. // Ж. физич. химии 1983. Т. 57, № 9. С. 2113-2128.
11. Духанин Г.П., Демидов А.И., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 9. С. 1264-1266.
12. Демидов А.И., Симилов И.А., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 5. С. 712-715.
13. Натрий. Свойства, производство, применение / А.Г. Морачевский, И.А. Шестёркин, В.Б. Буссе-Мачукас и др. / Под ред. А.Г. Морачевского. СПб.: Химия, 1992. 312 с.
14. Майорова Е.А., Романченко Н.М., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 3. С. 381-385.
15. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilibria. 1997. V. 18, № 2. P. 185-189.
16. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
17. Диаграммы состояния металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. В 3-х т. Т. 3, кн. 1. М.: Машиностроение, 1998. 872 с.
18. Морачевский А.Г., Быкова М.А., Розова Т.Т. // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 7. С. 1065-1067.
19. Майорова Е.А., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 2. С. 276-279.
20. Романченко Н.М., Майорова Е.А., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 5. С. 750-752.
21. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Романченко Н.М. // XII Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Рефераты докладов и сообщений. № 3. М.: Наука, 1981. С. 335.
22. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Романченко Н.М., // Науч. труды Московск. ин-та стали и сплавов. 1983. № 148. С. 67-73.
23. Van der Marel C., van der Lugt W. // Z. Naturforsch. 1979. Bd. 34a. S. 832-835.
24. Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства соединений натрия с сурьмой, висмутом, теллуром и калия с висмутом, рассчитанные по данным для жидких сплавов. Рукопись деп. в ВИНТИ. № 2963-71 деп. 1971 11 с.
25. Tumidajski P.J., Toguri J.M. // Canad. Metallurg. Quart. 1991. V. 30, № 3. P. 169-171.

26. Майорова Е.А., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1978. Т. 14, № 9. С. 1454.

27. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Быкова М.А., Романченко Н.М. // Тр. Ленингр. политехн. ин-та. 1980. № 373. С. 76-80.

28. Майорова Е.А., Романченко Н.М., Морачевский А.Г., Кручинина Е.Ю. // Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах. Апатиты: Кольский филиал АН СССР, 1984. С. 30-35.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ – ТЕЛЛУР

5.1. Система литий – теллур

5.1.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства теллуридов лития

Фазовая диаграмма системы литий – теллур изучена преимущественно в богатой теллуром области составов [1, 2]. В системе Li – Te образуются плавящиеся конгруэнтно соединения Li_2Te (т.пл. 1477 ± 10 K) и LiTe_3 (т.пл. 733 ± 1 K), причём последнее соединение характеризуется очень плоским максимумом (рис. 5.1). Оба

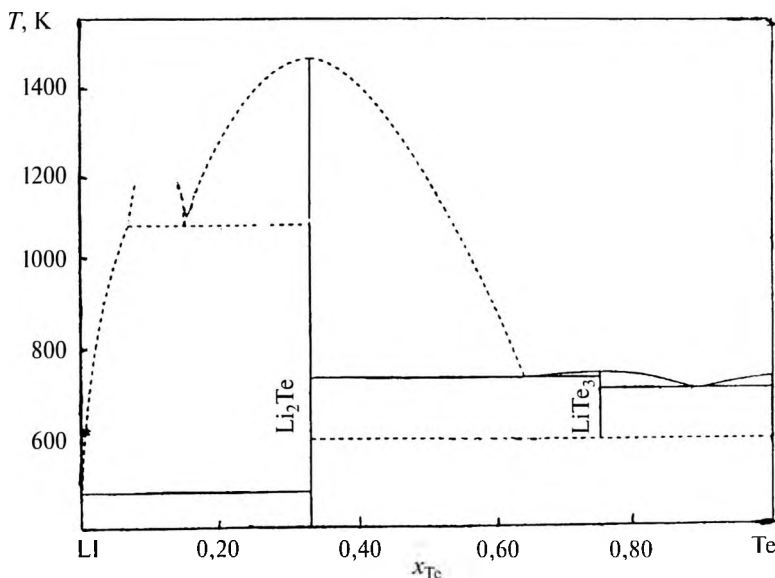


Рис. 5.1. Контуры фазовой диаграммы системы литий – теллур

соединения обладают пренебрежимо малыми областями гомогенности, не образуются твердых растворов и на основе теллура. Приводимая в обзоре [1] фазовая диаграмма системы Li – Te весьма мало отличается от данных работы [3]. В табл. 5.1 приведены сведения о температурах фазовых равновесий в системе литий – теллур.

Таблица 5.1

**Характеристика фазовых равновесий в системе
литий – теллур по данным работы [1]**

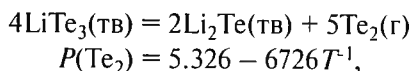
Равновесие	Содержание теллура (ат.%) в равновесных фазах			T, К	Тип равновесия
$\text{ж} \leftrightarrow (\beta\text{Li})$	0	0		453.8	плавление
$\text{ж}_1 \leftrightarrow \text{ж}_2 + \text{Li}_2\text{Te}$	(?)	(?)	33.3	(1085)	монотект. превр.
$\text{ж} \leftrightarrow (\beta\text{Li}) + \text{Li}_2\text{Te}$	~0.15	0	33.3	453.1	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Te}$		33.3		1477	конгр. плавл.
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Te} + \text{LiTe}_3$	64	33.3	75	721.7	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{LiTe}_3$		75.0		733.1	конгр. плавл.
$\text{LiTe}_3 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Te} + \text{Te}$	75.0	33.3	100	(577)	эвтектоид
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Te} + \text{Te}$	89.5	75.0	100	696	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Te}$		100		722.7	плавление

Основная информация о термодинамических свойствах теллуридов лития получена из электрохимических исследований, которые будут рассмотрены в последующих разделах.

В справочнике Миллса [4] изменение стандартной энергии Гиббса при образовании моля $\text{Li}_2\text{Te}(\text{тв})$ из жидких лития и теллура при 798 К указывается равным $-325.9 \pm 1.7 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ на основании данных работы [5]. Там же приводится полученная методом приближенного расчёта стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 77.4 \pm 12.6 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$. В работе Воронина [6] другим расчётным методом получено близкое значение S_{298}° , равное $80.8 \pm 12.6 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$. С учётом стандартной энтропии и значений ΔG_{798}° в справочнике [4] оценена стандартная энтальпия

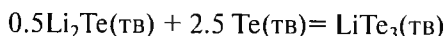
образования Li_2Te ΔH_{298}° , которая оказалась равной -355.6 ± 20.9 кДж×моль⁻¹. Приводимые Миллсом значения ΔH_{298}° и S_{298}° использованы для оценки термодинамических функций Li_2Te в широком интервале температур (298-1100 К) в справочнике Барина и др. [7].

В работе [8] методом абсорбционной спектроскопии измерено давление пара Te_2 над смесью $\text{LiTe}_3 + \text{Li}_2\text{Te}$ в твёрдом состоянии (653-722 К). Для равновесия



где P – давление (атм), T в К.

Для реакции



изменение энергии Гиббса (кДж) равно:

$$\Delta G_T^\circ = 30.51 - 5.293 \times 10^{-2}T.$$

Авторы работы [8] подчеркивают, что при температуре ниже 577 К величина ΔG_T° становится положительной и соединение LiTe_3 распадается на две твёрдые фазы – Li_2Te и Te . Это обстоятельство нашло отражение в фазовой диаграмме системы $\text{Li} - \text{Te}$ (рис. 5.1).

5.1.2. Термодинамические свойства расплавов системы литий – теллур

Первые сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов системы литий – теллур содержатся в работе Фостера и Лиу [5], в которой были измерены потенциалы сплавов лития с теллуром в расплаве $\text{LiF} - \text{LiCl}$ относительно литий-висмутового электрода сравнения (сплав $\text{Li} - \text{Bi}$ в равновесии с соединением Li_3Bi). Авторы изучали бедную литием часть системы $\text{Li} - \text{Te}$ ($0.056 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.520$, 14 составов) только при одной температуре 798 К. В области жидких сплавов при этой температуре ($x_{\text{Li}} \leq 0.380$) за-

висимость парциальной молярной избыточной энергии Гиббса от состава сплава может быть представлена уравнением ($\Delta G_{Li}^{изб}$ в Дж \times моль $^{-1}$):

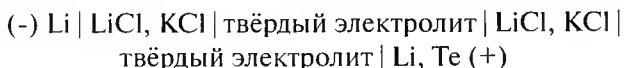
$$\Delta G_{Li}^{изб} = -153000 - 24000x_{Li} + 48850x_{Li}^2. \quad (5.1)$$

При бесконечном разбавлении ($x_{Li} \rightarrow 0$) $\Delta G_{Li}^{изб}$ равно -153.0 кДж \times моль $^{-1}$, коэффициент активности лития γ_{Li} при этом равен 9.6×10^{-11} .

Из уравнения (5.1), следует также, что величина $\Delta G_{Li}^{изб}$ мало изменяется при увеличении содержания лития в сплаве, она составляет (в кДж \times моль $^{-1}$): -154.9 ($x_{Li} = 0.10$), -155.8 ($x_{Li} = 0.20$), -155.8 ($x_{Li} = 0.30$). По данным работы [5] среднее значение $\Delta G_{Li}^{изб}$ в области жидких сплавов равно -155.4 ± 0.6 кДж \times моль $^{-1}$.

Близкие к указанным выше результатам для жидких сплавов лития с теллуридом получены в работе [9]. В цикле систематических исследований термодинамических свойств жидких сплавов лития с элементами III-VI групп Периодической системы методом ЭДС были изучены сплавы системы Li – Te ($0.016 \leq x_{Li} \leq 0.222$, 7 составов, 823 К). Электролитом служила эвтектическая смесь LiF – LiCl. Предельное значение $\Delta G_{Li}^{изб}$ при бесконечном разбавлении равно -154.3 кДж \times моль $^{-1}$, $\gamma_{Li}^{\infty} = 1.6 \times 10^{-10}$. В изученном интервале составов величина $\Delta G_{Li}^{изб}$, по данным работы [9] сохраняет практически постоянное значение, равное -154.3 ± 0.1 кДж \times моль $^{-1}$.

В более позднем исследовании [10] для исключения взаимодействия сплавов системы Li – Te с расплавленным электролитом при измерениях ЭДС цепи:



были применены диафрагмы из литийфторборатного стекла, выполнявшие роль твёрдого электролита с проводимостью по ионам лития. В литературе имеются сведения о растворимости Li_2Te в расплавленных солях [11, 12]. По совокупности свойств был принят следующий состав стекла (мас. %): 8.3 Li_2O , 84.7 B_2O_3 , 7.0 LiF [13, 14]. Исследуемые сплавы готовили электрохимическим методом [15].

В работе [10] сплавы изучали в интервале температур 733–803 К ($0.008 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.283$, 10 составов). Парциальные и интегральные термодинамические характеристики приведены в табл. 5.2 и 5.3 при 785 К.

Таблица 5.2

Результаты измерений ЭДС и парциальные молярные термодинамические характеристики лития в жидких сплавах с теллуром при температуре 785 К

x_{Li}	E , В	dE/dT , (В \times К $^{-1}$) \times $\times 10^5$	a_{Li}	γ_{Li}	ΔG_{Li}	ΔH_{Li}	ΔS_{Li}
					кДж \times моль $^{-1}$		Дж \times моль $^{-1}\times$ К $^{-1}$
0.008	1.910	8.6	6.9×10^{-11}	5.7×10^{-11}	–184.3	–177.8	8.3
0.014	1.882	6.9	4.4×10^{-11}	3.6×10^{-11}	–182.1	–176.8	6.7
0.027	1.860	5.5	3.8×10^{-11}	3.4×10^{-11}	–179.5	–175.3	5.3
0.046	1.836	4.4	3.2×10^{-11}	2.9×10^{-11}	–177.2	–173.8	4.2
0.060	1.814	3.5	3.3×10^{-11}	3.0×10^{-11}	–175.0	–172.4	3.3
0.092	1.793	2.4	6.9×10^{-11}	5.7×10^{-11}	–173.0	–171.2	2.3
0.137	1.770	0.9	4.4×10^{-11}	3.6×10^{-11}	–170.8	–169.6	0.8
0.167	1.764	0.0	3.8×10^{-11}	3.4×10^{-11}	–170.2	–170.2	0.0
0.222	1.734	–1.3	3.2×10^{-11}	2.9×10^{-11}	–167.3	–168.3	–1.3
0.283	1.726	–2.2	3.3×10^{-11}	3.0×10^{-11}	–184.3	–168.2	–2.1

Таблица 5.3

Интегральные молярные термодинамические характеристики жидких сплавов системы литий – теллур при 785 К

x_{Na}	ΔG	$\Delta G^{\text{изб}}$	ΔH	ΔS	$\Delta S^{\text{изб}}$
	кДж \times моль $^{-1}$			Дж \times моль $^{-1}\times$ К $^{-1}$	
0.05	–9.2	–7.6	–8.4	–3.0	–1.3
0.10	–18.0	–15.6	–17.0	–5.0	–2.3
0.15	–26.4	–23.2	–25.4	–6.5	–3.0
0.20	–34.6	–31.4	–34.0	–7.9	–3.7
0.25	–41.6	–39.2	–42.4	–9.1	–4.4

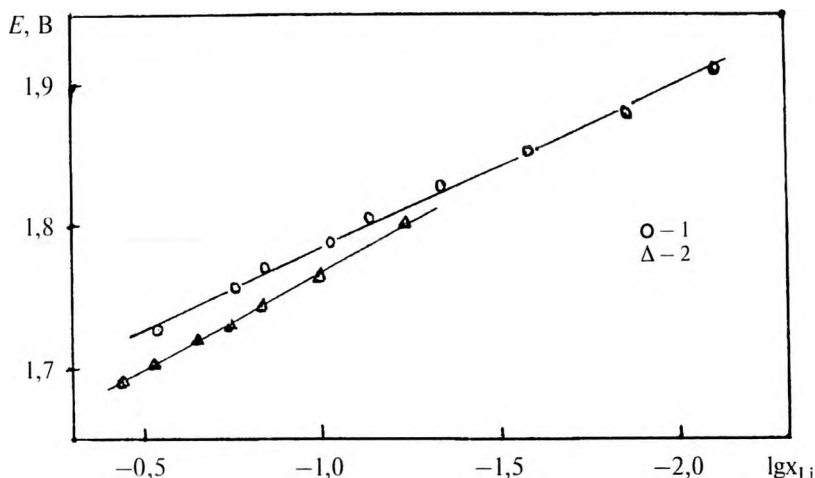


Рис. 5.2. Зависимость ЭДС цепей от содержания лития в сплавах с теллуром по данным работ [10] (1), 785 К и [5] (2), 798 К

Коэффициент активности лития в изученном интервале составов практически сохраняет постоянное значение, которое равно при 785 К $(3.44 \pm 0.39) \times 10^{-11}$. Зависимость ЭДС от $\lg x_{Li}$ близка к линейной (рис. 5.2) и может быть описана уравнением:

$$E = a - b \times \lg x_{Li} \quad (5.2)$$

Обработка данных работы [10] методом наименьших квадратов приводит к зависимости:

$$E = 1.661 - 0.124 \times \lg x_{Li}. \quad (5.3)$$

Коэффициент корреляции 0.993, средняя квадратичная погрешность 0.35%.

Коэффициент активности теллура определяли путём интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема в форме

$$\ln \gamma_{Te} = -\alpha_{Li} x_{Li} x_{Te} + \int_0^{x_{Li}} \alpha_{Li} dx_{Li}, \text{ где } \alpha_{Li} = \frac{\ln \gamma_{Li}}{(1-x_{Li})^2}.$$

Ниже приведены величины активности и коэффициента активности лития и теллура в жидких сплавах при 785 К для интервала составов $0.08 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.28$ с шагом 0.04 мол. доли:

x_{Li}	$a_{\text{Li}} \times 10^{12}$	$\gamma_{\text{Li}} \times 10^{11}$	a_{Te}	γ_{Te}
0.08	2.67	3.34	0.957	1.04
0.12	3.57	2.97	0.928	1.06
0.16	5.30	3.31	0.876	1.04
0.20	7.08	3.54	0.821	1.03
0.24	7.85	3.27	0.798	1.05
0.28	8.23	2.94	0.793	1.10

Среднее значение коэффициента активности лития в этом интервале составов по сглаженным данным равно $(3.23 \pm 0.14) \times 10^{-11}$, а коэффициента активности теллура 1.05 ± 0.02 . Как известно, если для растворенного вещества, в данном случае лития, выполняется закон Генри, то для растворителя (теллура) в той же области составов выполняется закон Рауля [16].

В уже упомянутой работе [8] методом абсорбционной спектроскопии была получена зависимость активности теллура от температуры (733–1030 К) для изученного состава сплава ($x_{\text{Te}} = 0.75$)

$$\lg a_{\text{Te}} = 0.471 + 296.5 T^{-1} \quad (5.4)$$

При 785 К активность теллура в жидком сплаве в соответствии с уравнением (5.4) равна 0.807. Соответственно для сплава $x_{\text{Te}} = 0.75$ коэффициент активности равен 1.076, что очень близко к результатам работы [10], приведенным выше.

5.1.3. Катодная поляризация теллура в литийсодержащих расплавах

Ранее неоднократно отмечалось [16, 17], что путём снятия катодных поляризационных кривых на твёрдых электродах в расплавленных электролитах может быть получена полезная информация о процессе сплавообразования, включая термодинамические характеристики образующихся фаз определенного состава. При этом всегда следует исходить из предпосылки, что выделение

металла на катоде с образованием сплава определенного состава представляет собой единый электрохимический акт.

Для получения сведений предварительного характера, оценки числа фазовых областей при сплавообразовании, определения числа различных катионов, участвующих в катодном процессе могут быть использованы измерения в потенциодинамическом режиме с различной скоростью развертки потенциала. Однако, для получения более точных количественных характеристик процесса предпочтительным является метод снятия поляризационных кривых

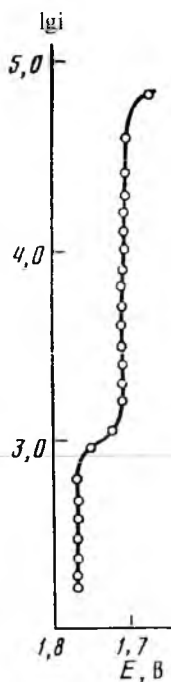


Рис. 5.3. Поляризационная кривая теллура в расплаве LiF — LiCl — LiI при 650 К по данным работы [18]

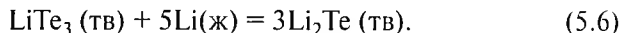
в импульсном гальваностатическом режиме с последующей записью кривых выключения. Следует при этом иметь в виду, что интерпретация результатов зависит от надежности исследования соответствующей фазовой диаграммы. В системе Li — Te образуются всего два соединения, составы которых не вызывают сомнения. В этом случае поляризационные измерения позволяют получить достаточно надежные результаты.

В работе [18] система Li — Te исследовалась при температуре 650 К, электролитом служил однокатионный расплав LiF — LiCl — LiI. На поляризационной кривой (рис. 5.3) и на кривой выключения фиксируются два участка с постоянными значениями потенциала, равными 1.774 ± 0.002 В и 1.721 ± 0.002 В относительно литиевого электрода сравнения, что следует связывать с фазовыми областями $Te + LiTe_3$ и $LiTe_3 + Li_2Te$. Первой фазовой области соответствует реакция:



Стандартное изменение энергии Гиббса при образовании $LiTe_3$ из чистых компонентов при 650 К в соответствии с реакцией (5.5) оказывается равным -171.2 ± 0.2 кДж \times моль $^{-1}$ или -42.8 ± 0.1 кДж \times моль $^{-1}$ для соединения $Li_{0.25}Te_{0.75}$.

Вторая фазовая область соответствует протеканию реакции:



Изменение энергии Гиббса при 650 К для этой реакции равно -830.4 ± 0.2 кДж. С учётом значения ΔG_{650}° для LiTe_3 получаем для изменения энергии Гиббса при образовании Li_2Te из чистого лития (ж) и чистого теллура (тв) -333.8 ± 0.4 кДж \times моль $^{-1}$ или -111.3 ± 0.2 кДж \times моль $^{-1}$ для соединения $\text{Li}_{0.667}\text{Te}_{0.333}$.

Зависимость энергии Гиббса от состава для системы Li – Te при 650 К [2, 18] представлена на рис. 5.4. Как видно, излома при составе соединения LiTe_3 практически не видно. Действительно, из полученных значений потенциалов вытекает, что парциальная молярная энергия Гиббса лития ΔG_{Li} , определяющая наклон линейных участков, при 650 К в фазовой области $\text{LiTe}_3 + \text{Li}_2\text{Te}$ равна -166.1 кДж \times моль $^{-1}$, а в фазовой области $\text{Te} + \text{LiTe}_3$ равна -171.2 кДж \times моль $^{-1}$. В принятом на рис. 5.4 масштабе по оси ординат это различие очень мало.

В работе [18] снимались также поляризационные кривые на теллуре в однокатионном расплаве $\text{LiNO}_3 - \text{LiNO}_2 - \text{LiOH}$ при температуре 423 К. Потенциалы, соответствующие указанным выше фазовым областям, равны 1.775 ± 0.009 и 1.750 ± 0.002 В от-

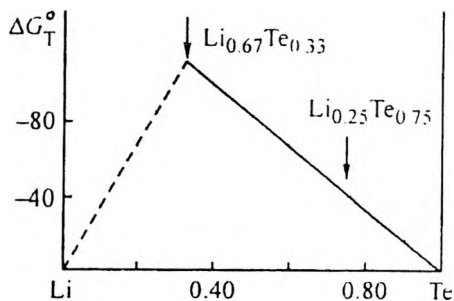


Рис. 5.4. Зависимость энергии Гиббса образования теллуридов лития (ΔG_T° , кДж \times моль $^{-1}$) по данным работы [2] при 650 К

носителем твердого литиевого электрода сравнения. Энергия Гиббса образования LiTe_3 равна -171.3 ± 0.9 и Li_2Te -338 ± 0.5 кДж \times моль $^{-1}$.

Если пренебречь зависимостями энтальпии и энтропии образования от температуры в интервале 298–423 К, то можно оценить стандартную энтальпию образования Li_2Te при 298 К, ΔH_{298}° , которая оказывается равной -347 ± 5 кДж \times моль $^{-1}$, что хорошо согласуется с величиной, приводимой в справочнике Миллса [4].

При снятии поляризационных кривых для теллура в разнокатионных электролитах $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (423 К) или $\text{LiCl} - \text{KCl}$ (650 К) дополнительно появляются участки на поляризационных кривых, которые связаны с разрядом ионов калия.

В работе [19] электрохимическим методом (кулонометрическое титрование) при 298 К с использованием пропиленкарбонатного электролита, содержащего LiAsF_6 , определен потенциал двухфазной области $\text{Te} + \text{Li}_2\text{Te}$ относительно литиевого электрода сравнения, который оказался равным 1.779 ± 0.003 В, что соответствует стандартной энергии Гиббса образования Li_2Te из чистых твердых компонентов -343.5 ± 1.3 кДж \times моль $^{-1}$.

Имеются сведения о поляризации жидкого теллуrowого катода в литийсодержащих ионных расплавах $\text{LiCl} - \text{KCl}$ и $\text{LiF} - \text{LiCl}$ [20, 21]. При малых плотностях тока потенциал жидкого теллуrowого электрода остается практически постоянным. Повышение плотности тока в интервале $0.2\text{--}1.0 \text{ А}\times\text{см}^{-2}$ резко сдвигает потенциал жидкого электрода в сторону меньших значений (относительно жидкого литиевого электрода сравнения) и начинается выделение щелочного металла. В однокатионном электролите $\text{LiF} - \text{LiCl}$ при 823 К этот процесс начинается при потенциале 1.95 В. При поляризации жидкого теллура в разнокатионном электролите $\text{LiCl} - \text{KCl}$ при той же температуре (823 К) разряд ионов щелочного металла начинается раньше, при потенциале 2,10 В. По-видимому, это связано с участием ионов калия в процессе сплавообразования. На возможность совместного разряда ионов лития и калия указывают, в частности, результаты исследования равновесия между жидкими сплавами $\text{Li} - \text{K} - \text{Te}$ и расплавленной эвтектической смесью $\text{LiCl} - \text{KCl}$ [22].

Разряд ионов щелочных металлов на жидком катоде, как и на твёрдом, следует рассматривать как единый электрохимический акт. Ещё раз подчеркнем, что это положение носит принципиальный характер и определяет термодинамику процесса сплавообразования [23]. Происходит не только перенос электронов, но и одновременное взаимодействие выделяющегося металла с материалом катода. При выделении лития на жидком теллуридовом катоде наблюдаемая величина не может служить базой для термодинамически строгих расчётов характеристик процесса сплавообразования ввиду неопределенности содержания лития в поверхностном слое жидкого сплава. Тем не менее величина деполяризации, разность в величинах потенциалов выделения лития на индифферентном твёрдом и на жидком катодах, позволяет качественно оценивать степень взаимодействия компонентов в жидком сплаве. При этом, однако, надо иметь в виду, что величина деполяризации в определенных пределах зависит от техники её измерения и сравнивать величины потенциалов выделения лития на различных жидких катодах можно только при одинаковых условиях измерений. Величина деполяризации при выделении лития на жидком теллуридовом катоде лежит в пределах от 1.95 до 2.10 В и мало зависит от температуры. Для сравнения укажем, что при 723 К эта величина для выделения лития на жидком, висмутовом катоде составляет 0.94 В, а для свинцового катода 0.68 В [24].

5.2. Система натрия – теллур

5.2.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства теллуридов натрия

Натрий с теллуридом образуют два плавящихся конгруэнтно соединения: Na_2Te (т.пл. ~ 1226 К) и NaTe_3 (т.пл. 709 ± 3 К), соединение

NaTe плавится с разложением, температура перитектической горизонтали 622 ± 6 К. Оптимизированная фазовая диаграмма приведена на рис. 5.5 [25-27]. Характеристика фазовых равновесий в системе Na -Te приведена в табл. 5.4. Сведения о подсистеме Na – Na_2Te недостаточные, вероятно, наличие точки перегиба на кривой ликвидуса, свидетельствующее о тенденции к расслоению.

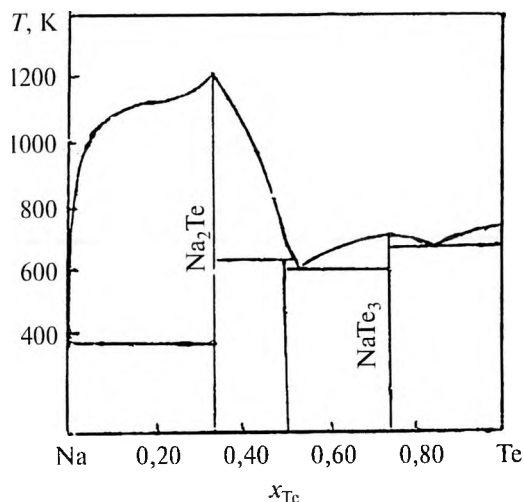


Рис. 5.5. Фазовая диаграмма системы натрий – теллур

Таблица 5.4

Характеристики фазовых равновесий в системе натрий – теллур по данным работы [25]

Равновесие	Содержание теллура (ат.%) в равновесных фазах			T, K	Тип равновесия
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}$	0	0		370.95	плавление
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Te} + \text{Na}$	0	33.3	0	370.95	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Te}$		33.3		1226	конгр. плавл.
$\text{ж} + \text{Na}_2\text{Te} \leftrightarrow \text{NaTe}$	53.0	33.3	50	622±6	перитект. превр.
$\text{ж} \leftrightarrow \text{NaTe}_3 + \text{NaTe}$	57.5	75	50	591±3	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{NaTe}_3$		75		709±3	конгр. плавл.
$\text{ж} \leftrightarrow \text{NaTe}_3 + \text{Te}$	87.5	75	100	676±3	эвтектика
$\text{ж} \leftrightarrow \text{Te}$		100		722.7	плавление

Растворимость теллура в жидком натрии определена в работе [28] (рис. 5.6), зависимость растворимости теллура (C, мол.%) от температуры (T, K) описывается уравнением:

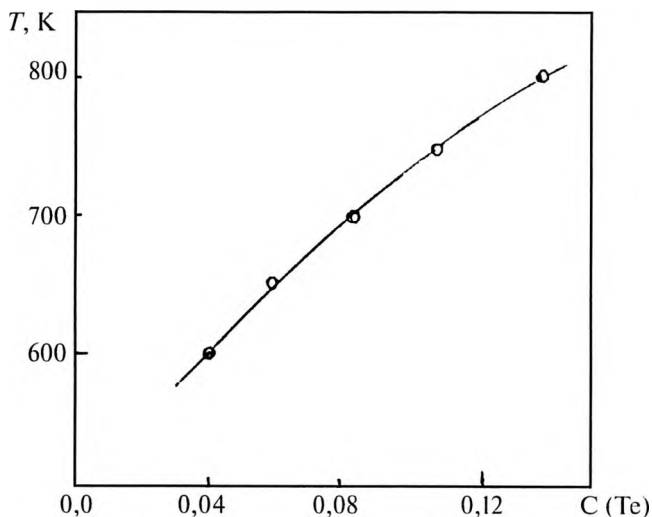


Рис. 5.6. Зависимость растворимости теллура в жидком натрии (C, мол. %) от температуры по данным работы [28]

$$\lg C(\text{Te}) = 0.7501 - 1281.3T^{-1}, 589-845 \text{ K.}$$

Отсюда получаем следующие значения растворимости:

T, K	$\lg C(\text{Te})$	C (Te)
600	-1.3854	0.0412
650	-1.2211	0.0601
700	-1.0803	0.0831
750	-0.9583	0.1101
800	-0.8515	0.1408.

Петрик и Пелтон [29] при исследовании термодинамических свойств жидких сплавов системы Na – Te методом ЭДС определили температуры ликвидуса в интервале составов $0.425 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.533$:

x_{Na}	T, K	x_{Na}	T, K	x_{Na}	T, K
0.425	590	0.467	620	0.51	787
0.4295	598	0.483	685	0.52	825
0.447	611	0.50	751	0.533	873

Эти данные находятся в соответствии с приведённой на рис. 5.5 фазовой диаграммой.

В справочнике Миллса [4] рекомендуются следующие значения стандартной энтальпии образования ΔH_{298}° (кДж×моль⁻¹): для Na₇Te -334.7±21.0, для Na₂Te₂ -335.0±40.0, для NaTe₃ -167.4±41.8. В сводном обзоре Йококавы [30] указаны такие значения энтальпии образования теллуридов натрия (в кДж×моль⁻¹): для Na₂Te -349.4, для Na₂Te₂ -346.44, для NaTe₃ -134.0. Там же приводятся данные о стандартных энтропиях и теплоемкостях теллуридов натрия.

Значительный объем сведений о термодинамических свойствах твёрдых фаз в системе Na — Te получен путём расчёта с использованием данных о термодинамических свойствах жидких сплавов и фазовой диаграммы, а также на основании поляризационных измерении. Эти результаты будут рассмотрены в последующих разделах.

5.1.2. Термодинамические свойства расплавов системы натрий — теллур

Первые сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов системы Na — Te содержатся в работе [31]. Исследование выполнено методом ЭДС с применением термостойкого стекла марки «пирекс» в качестве твёрдого электролита с проводимостью по ионам натрия ($0.10 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.40$, 7 составов, 773–856 К). Все основные парциальные и интегральные термодинамические характеристики жидких сплавов системы Na — Te рассчитаны для температуры 800 К. В системе наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. В изученном интервале составов коэффициент активности натрия изменяется в пределах от 5.6×10^{-11} до 5.3×10^{-10} . Парциальная молярная энтальпия смешения натрия (ΔH_{Na}) практически сохраняет постоянное значение, лежит в пределах от -175 до -170 кДж×моль⁻¹. В указанном выше интервале составов при 800 К зависимость $\lg a_{\text{Na}}$ от состава сплава может быть с достаточной точностью описана уравнением:

$$\lg a_{\text{Na}} = -11.07 + 4.72 \times (x_{\text{Na}} - 0.1).$$

Позднее методом ЭДС с применением промышленного сорта стекла № 46 (6 мас. % Na_2O) в качестве твёрдого электролита была изучена область разбавленных растворов натрия в жидком теллуре в интервале температур 700–850 К ($0.008 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.098$, 12 составов) [32]. Коэффициент активности натрия в этой области составов практически сохраняет постоянное значение, равное $(9.32 \pm 0.33) \times 10^{-11}$ при 800 К.

Соответственно коэффициент активности теллура (g_{Te}) равен 0.991 ± 0.008 . Таким образом, в рассматриваемой области составов выполняется закон Генри, растворы ведут себя как идеально разбавленные. Зависимость ЭДС (E , В) от состава сплава в соответствии с уравнением Нернста при 800 К может быть представлена уравнением:

$$E = 1.595 - 0.0682 \ln x_{\text{Na}}.$$

Теоретическое значение углового коэффициента $\frac{RT}{F}$ при 800

К равно 0.0689, что достаточно близко к экспериментально определенной величине.

С целью повышения точности измерений ЭДС и расширения исследуемого интервала температур вплоть до линии ликвидуса и ниже, в гетерогенную область, были синтезированы высокопроводящие натрийсиликатные стекла (до 33 мол. % Na_2O) и изменена конструкция натриевого электрода сравнения [33]. Это позволило изучать жидкие сплавы начиная с температур ниже линии ликвидуса до 830 К ($0.003 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.432$, 9 составов) и по изломам линий $E = f(T)$ оценивать температуры ликвидуса. Как показано в работах [27, 33] найденные значения температур ликвидуса хорошо согласуются с принятой диаграммой состояния системы Na – Те. Результаты измерений ЭДС для изученных составов в области гомогенности, от литши ликвидуса до 830 К, приведены в табл. 5.5. В табл. 5.6 содержатся рекомендуемые оптимизированные значения термодинамических функций для системы натрий – теллур при 800 К.

Гранштафф и Томпсон [34] изучили термодинамические свойства сплавов системы Na – Te методом ЭДС с применением натриевого β -глинозёма в качестве твердого электролита.

Таблица 5.5

Зависимость ЭДС от температуры для жидких сплавов системы натрия – теллур по данным работы [31]

x_{Na}	Интервал температур, К	$E = a + bT$	
		a	$b \times 10^4$
0.003	722-830	1.994	0.94
0.026	714-830	1.855	-0.53
0.063	698-830	1.828	-1.14
0.123	697-830	1.764	-0.91
0.152	699-830	1.756	-1.33
0.202	704-830	1.791	-2.50
0.349	676-830	1.670	-2.29
0.377	634-830	1.644	-2.46
0.422	621-830	1.596	-2.83

Таблица 5.6

Рекомендуемые значения термодинамических функций для жидких сплавов системы натрия теллур при 800 К по данным работ [26, 31]

x_{Na}	$a_{\text{Na}} \times 10^{10}$	$\gamma_{\text{Na}} \times 10^9$	ΔG_{Na}	ΔH_{Na}	ΔG	ΔH	ΔS_{Na}	ΔS
			кДж×моль ⁻¹				Дж×моль ⁻¹ ×К ⁻¹	
0.025	0.023	0.092	-178.1	-181.1	-4.4	-4.5	-3.8	-0.1
0.050	0.046	0.092	-173.6	-179.0	-8.9	-9.1	-6.8	-0.2
0.075	0.069	0.092	-171.0	-178.4	-13.5	-13.7	-9.2	-0.3
0.100	0.092	0.092	-169.0	-177.5	-17.6	-18.0	-10.6	-0.5
0.125	0.13	0.10	-166.8	-176.8	-21.6	-22.6	-12.5	-1.2
0.150	0.17	0.11	-164.8	-175.6	-25.8	-26.9	-13.5	-1.4
0.200	0.30	0.15	-161.2	-174.7	-33.9	-35.4	-16.9	-1.9
0.300	0.92	0.31	-153.7	-172.3	-49.4	-52.5	-23.2	-3.9
0.400	2.9	0.72	-146.1	-169.2	-64.0	-69.2	-28.9	-6.5
0.500	9.1	1.8	-138.4	-167.4	-76.3	-84.8	-36.2	-10.6

В области $0.1000 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.5024$ (700-830 К) изучены шесть сплавов, для сплавов двух составов (0.6667 и 0.6680), лежащих в области образования соединения Na_2Te , измерения ЭДС выполнены при более высоких температурах (1228-1288 К), ещё один состав изучен в богатой натрием части системы ($x_{\text{Na}} = 0.9000$, 843-983 К). Авторами [34] приведены значения ЭДС для всех изученных сплавов при 1273 К с использованием линейной экстраполяции. Погрешность указываемых величин (табл. 5.7), принимая во внимание измерения ЭДС и экстраполяцию, по мнению авторов достигает $\pm 5\%$.

Таблица 5.7

Величины ЭДС и температурного коэффициента ЭДС для системы натрий – теллур при 1273 К по данным работы [34]

x_{Na}	$T, \text{ К}$	$E, \text{ В}$	$\frac{dE}{dT}, \text{ мВ} \times \text{К}^{-1}$
0.1000	728-783	1.6609	-0.0885
0.1957	723-803	1.6070	-0.1293
0.2455	723-813	1.4926	-0.2777
0.2973	713-833	1.4956	-0.2091
0.4084	703-823	1.4029	-0.2276
0.5024	723-843	1.3033	-0.2723
0.6667	1228-1288	1.1713	-0.6448
0.6680	1228-1278	1.1143	-1.0384
0.9000	843-983	0.000152	0.0028

В работе [34] отмечается, что полученные ими данные хорошо согласуются с результатами, приведёнными в работе [31] (о более поздней работе [32] нет упоминаний). На рис. 5.7 сопоставлены величины ЭДС и результаты экстраполяции на 1273 К данных, рекомендуемых в табл. 5.5. Максимальное расхождение между двумя рядами значений ЭДС не превышает 3%.

Термодинамические свойства жидких сплавов натрия с теллуrom исследованы также в работе Петрика с соавторами [29].

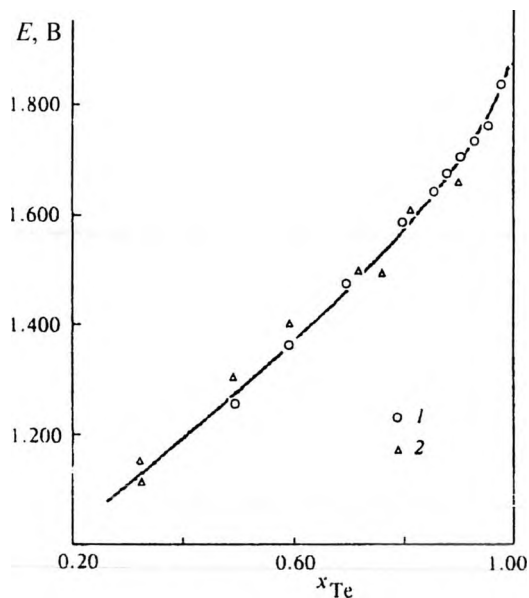


Рис. 5.7. Зависимость ЭДС цепей от содержания теллура в сплаве с натрием при 1273 К по данным работ [31] (1) и [34] (2)

Система изучалась методом ЭДС в интервале температур 573-873 К ($0.010 \leq x_{Na} \leq 0.520$, кулонометрический способ изменения состава), твёрдым электролитом служил β -глинозём. Главным достоинством работы [29] является широкий интервал температур, достигнутый благодаря высокой электропроводности твёрдого электролита. Различия в величинах ЭДС и соответственно, других термодинамических функций, полученных в работах [33] и [29] очень не велики. Ниже приведены значения ЭДС по данным этих работ при 753 К для сопоставимых составов, расхождение между величинами ЭДС указано в процентах:

x_{Na}	E , В [33]	E , В [29]	Δ , %
0.025	1.849	1.863	0.77
0.050	1.803	1.818	0.83
0.100	1.758	1.762	0.23

0.200	1.680	1.684	0.24
0.300	1.605	1.619	0.86
0.400	1.529	1.528	0.07

Расхождение между величинами ЭДС в работах, выполненных с существенными различиями в технике эксперимента, не превышает 0.9%. Содержащееся в работе [29] замечание о разбросе данных, относящихся к системе Na – Te, опубликованных в «советской литературе» [31-33], не обосновано.

Широкий интервал температур позволил авторам работы [29] выявить нелинейную зависимость ЭДС от температуры:

$$E = A + BT + CT \times \ln T,$$

что позволяет вычислить величину избыточной теплоемкости жидких сплавов, т.е., оценить отклонение от правила Коппа-Неймана. Полученная величина избыточной теплоемкости очень не велика, в изученном интервале составов она лежит в пределах от 1.42 до 3.82 Дж×моль⁻¹×К⁻¹, причем погрешность в её оценке по данным авторов [29] составляет ±1.5 Дж×моль⁻¹×К⁻¹.

На надежности расчёта основных термодинамических функций столь малые отклонения от линейной зависимости $E = f(T)$ практически не сказываются. Величины энтальпии смешения, приводимые в работе [35] для 773 К очень хорошо согласуются со значениями ΔH , полученными ранее в работе [33] (рис. 5.8). В качестве примера отметим, что при $x_{Na} = 0.50$ по данным [29] при 773 К энтальпия смешения равна -83.96 кДж×моль⁻¹, по данным [33] при этом же составе для интервала температур 630-830 К $\Delta H = -84.8$ кДж×моль⁻¹. Несколько больше расхождения в значениях интегральной молярной энтропии смешения. При $x_{Na} = 0.50$ по данным работы [29] $\Delta S = -8.74$, а по данным [33] $\Delta S = -10.6$ Дж×моль⁻¹×К⁻¹. При расчётах величины энтальпии смешения для системы Na – Te роль энтропийной составляющей относительно невелика.

В упоминавшейся выше работе [27] с помощью получившего распространение за два последних десятилетия расчётного метода, условно называемого метод «CALPHAD» (по названию жур-

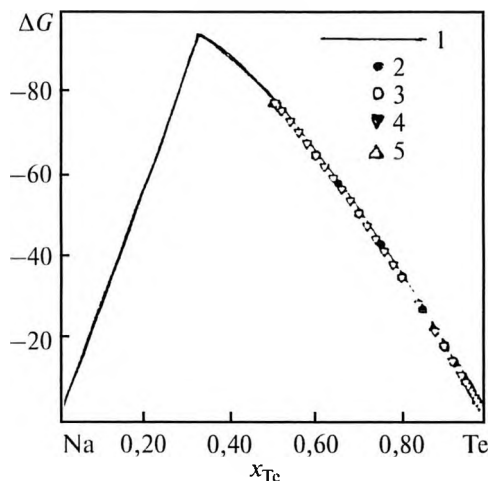


Рис. 5.8. Сопоставление расчётных значений интегральной молярной энергии Гиббса (ΔG , кДж·моль⁻¹) жидких сплавов системы натрия – теллур [27] (1) с результатами экспериментальных исследований: [31] (2), [32] (3), [33] (4), [29] (5). Температура 800 К. Стандартные состояния: Na(ж), Te(ж)

нала, в котором опубликованы основные статьи с изложением существования метода), описаны термодинамические свойства жидкой и твердых фаз в системе Na – Te. В основу моделирования жидкой фазы положены представления об ассоциированных растворах. В соответствии с фазовой диаграммой системы авторами постулируется наличие в жидкой фазе ассоциатов двух сортов: Na_2Te и NaTe_3 , которые находятся в равновесии с чистыми компонентами. В процессе моделирования авторы опирались на сведения, содержащиеся в обзоре Пелтона и Петрика о фазовой диаграмме системы Na – Te, на результаты термодинамических исследований жидких сплавов [31–33]. Работа [34] авторами [27] не рассматривается.

Рассчитанные величины интегральных термодинамических функций [27] хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (рис.5.8, 5.9). Все интегральные термодина-

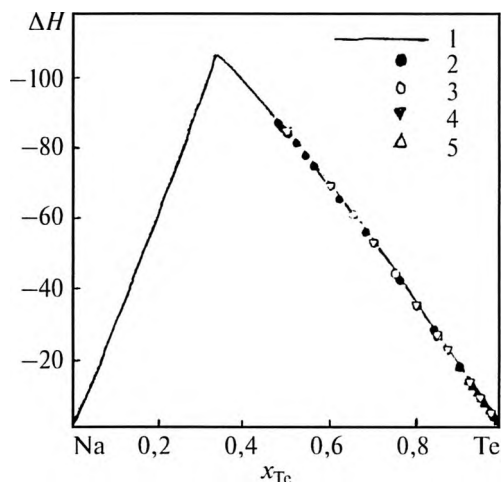


Рис. 5.9. Сопоставление расчётных значений интегральной молярной энтальпии смешения (ΔH , кДж·моль⁻¹) системы натрий – теллур [27] (1) с результатами экспериментальных исследований: [29] (2), [31] (3), [32] (4), [33] (5). Температура 1000 К. Стандартные состояния: Na(ж), Te(ж)

мические характеристики жидких сплавов, их зависимости от состава сплавов указывают на доминирующую роль ассоциата Na_2Te .

5.2.3. Расчёт термодинамических свойств твёрдых фаз на основании данных о жидких сплавах и фазовой диаграмме системы натрий - теллур

Вернёмся к рассмотрению термодинамических свойств твёрдых фаз в системе Na – Te. На основании данных о термодинамических свойствах жидких сплавов и сведений о диаграмме состояния системы можно оценить термодинамические характеристики образования и плавления имеющихся в системе интерметаллических соединений [35]. Метод расчёта исходит из общих условий гетерогенного равновесия, выражающихся в равенстве химических потенциалов компонентов в жидкой и твёрдой фазах, нахо-

дящихся в равновесии [36]. Воронин [37] рассмотрел два варианта расчёта термодинамических свойств твёрдой фазы определенного состава интерметаллического соединения без видимой области гомогенности на основании данных о положении линии ликвидуса и термодинамических свойствах жидкой фазы. Очень кратко укажем на различия в этих вариантах.

Первый вариант. Термодинамические свойства жидкой фазы изучены при температурах, более низких, чем температура плавления ($T_{пл}$) рассматриваемого интерметаллического соединения A_mB_n (рис. 5.8). Для компонента А условия равновесия для состава, лежащего на линии ликвидуса, могут быть записаны следующим образом:

$$\Delta G_{A, \text{тв}}(x^\circ, T) = \Delta G_{A, \text{ж}}(x, T) \quad (5.7)$$

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

Аналогичного вида уравнение может быть записано и для компонента В:

$$\Delta G_{B, \text{тв}}(x^\circ, T) = \Delta G_{B, \text{ж}}(x, T) \quad (5.8)$$

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

$$\Delta G, \text{тв}(x^\circ, T) = (1 - x^\circ)\Delta G_{A, \text{ж}}(x, T) + \Delta G_{B, \text{ж}}(x, T) \quad (5.9)$$

Чтобы получить выражения для расчёта изменения энтальпии и энтропии при образовании соединения из чистых компонентов при указанных выше составе и температуре, необходимо продифференцировать равенства (5.7) и (5.8) по температуре. Уравнения эти описывают кривую ликвидуса, поэтому при дифференцировании следует учитывать зависимость x от T .

Расчётные выражения для интегральных значений ΔH и ΔS интерметаллического соединения A_mB_n содержатся в работах [37, 38].

Второй вариант. Если область исследования термодинамических свойств жидкого сплава лежит выше температуры плавления интерметаллического соединения ($T > T_{пл}$), 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 ΔH и ΔS для интерметаллического соединения не зависят от температуры в интервале от температуры исследования жидкого сплава до температуры плавления интерметаллического соединения. Расчётный метод был применен в работе [33] для оценки интегральных термодинамических свойств твёрдых фаз в системе натрий – теллур на основании данных табл. 5.6.

Таблица 5.8

Термодинамические свойства соединений в системе натрий – теллур по данным работы [33]

Термодинамическая функция	Значение функции для соединения*		
	Na ₂ Te	Na ₂ Te ₂	Na ₂ Te ₃
ΔH_T , кДж×моль ⁻¹	-350.1±8.1 (793 K)	-361.6±6.0 (623 K)	-206.0±8.0 (709 K)
ΔS_T , Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹	-76.5±3.6 (793 K)	-73.6±7.2 (623 K)	-52.0±11.6 (709 K)
$\Delta H_{пл}$, кДж×моль ⁻¹	15.9±1.2	20.0±2.4	29.6±1.2
ΔH_{298}° , кДж×моль ⁻¹	-319.7±31.5	-302.1±16.0	-147.9±16.8
ΔS_{298}° , Дж×моль ⁻¹ ×K ⁻¹	-23.4±12.9	-7.5±6.0	-34.6±7.6
ΔH_{298}° , кДж×моль ⁻¹ **	-334.7±21	-335.6±40	-167.4±41.8

*В скобках приведены температуры, для которых рассчитаны соответствующие термодинамические свойства.

**По данным справочника Миллса [4].

Для пересчёта термодинамических характеристик образования соединений на стандартную температуру (298 К) необходимы сведения о теплоёмкости соединений. Для их расчёта была использована полуэмпирическая формула Ивановой [39]. Для рассматриваемых соединений были получены следующие зависимости теплоёмкости от температуры ($\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$):

$$\begin{array}{ll} \text{Для Na}_2\text{Te} & C_p = 85.72 + 0.0047T, \\ \text{Для Na}_2\text{Te}_2 & C_p = 111.2 + 0.016T, \\ \text{Для NaTe}_3 & C_p = 112.2 + 0.013T. \end{array}$$

Согласно Кубашевскому [40], теплоемкость халькогенидов при температуре первого фазового перехода, т.е. при плавлении, может быть принята равной $30.3 \text{ Дж} \times (\text{г-ат})^{-1} \times \text{К}^{-1}$. Для Na_2Te , Na_2Te_2 и NaTe_3 это приводит к величинам, равным соответственно 90.9, 121.2 и 121.2 $\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$. Расчёт теплоемкости теллуридов натрия по уравнениям, указанным выше, дает для их температур плавления значения 91.2, 121.6 и 121.7 $\text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$, что хорошо согласуется с рекомендациями Кубашевского. Стандартные термодинамические характеристики теллуридов приведены в табл.5.8. Полученные в работе [33] значения энтальпий образования всех, трех соединений при 298 К согласуются в пределах погрешности с величинами, указываемыми в справочнике Миллса [4].

В работе Петрика с соавторами [29] на основании измерений ЭДС в двухфазных областях рассчитаны термодинамические функции образования теллуридов натрия, которые представлены в виде температурных зависимостей $\Delta G_T^\circ = f(T)$ (в $\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$):

$$\begin{array}{l} \text{Для } \frac{1}{3} \text{Na}_2\text{Te} \quad \Delta G_T^\circ = -116408 + 24.991T \text{ (620-900 К).} \\ \text{Для } \frac{1}{2} \text{NaTe} \quad \Delta G_T^\circ = -91150 + 20.114T \text{ (590-620 К).} \\ \text{Для } \frac{1}{4} \text{NaTe}_3 \quad \Delta G_T^\circ = -54587 + 17.455T \text{ (590-712 К).} \end{array}$$

Приводимые в работе [29] зависимости $\Delta G_T^\circ = f(T)$ хорошо согласуются с представленными в табл.5.8 результатами ранее вы-

полненной работы [33]. Сопоставим значения ΔG_T° для всех трех теллуридов натрия при температурах, которые фигурируют в табл. 5.8 (кДж×моль⁻¹):

$$\frac{1}{3} \text{Na}_2\text{Te}, T = 793 \text{ K}, \Delta G_{793}^\circ = -96.5 [33]; \Delta G_{793}^\circ = -96.6 [29];$$

$$\frac{1}{2} \text{NaTe}, T = 623 \text{ K}, \Delta G_{623}^\circ = -78.9 [33]; \Delta G_{793}^\circ = -78.6 [29];$$

$$\frac{1}{4} \text{NaTe}_3, T = 709 \text{ K}, \Delta G_{709}^\circ = -42.3 [33]; \Delta G_{793}^\circ = -42.2 [29].$$

5.2.4. Катодная поляризация теллура в натрийсодержащих расплавах

Как видно из изложенного выше, поляризационные измерения позволяют достаточно надежно определить изменение энергии Гиббса при образовании теллуридов лития из чистых компонентов. Ранее это было показано на примере ряда других систем (литий – кремний, литий – сурьма) [17, 41]. Рассмотрим поляризацию теллура в натрийсодержащих расплавах. По данным работы [42] при катодной поляризации теллура в расплавленной смеси $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ при 523 К на поляризационной кривой наблюдаются три вертикальных участка, отвечающих в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Na} - \text{Te}$ существованию на поверхности электрода двухфазных областей $\text{Te} + \text{NaTe}_3$, $\text{NaTe}_3 + \text{Na}_2\text{Te}_2(\text{NaTe})$, $\text{Na}_2\text{Te}_2 + \text{Na}_2\text{Te}$. Потенциалы, соответствующие двухфазным областям, измеренные относительно, натриевого электрода, защищенного от прямого контакта с расплавом (стекло или β-глинозём) равны: 1.770 ± 0.012 , 1.630 ± 0.010 , 1.544 ± 0.012 В. Выполненные расчёты приводят к следующим результатам: в расчете на 1 моль сплава $\text{Na}_x\text{Te}_{1-x}$ при его образовании из жидкого натрия и твёрдого теллура при 523 К получаем для $\text{Na}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ $\Delta G_{523}^\circ = -42.7 \pm 0.3$ кДж×моль⁻¹, для $\text{Na}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ $\Delta G_{523}^\circ = -80.9 \pm 0.5$ кДж×моль⁻¹, для $\text{Na}_{0.667}\text{Te}_{0.333}$ $\Delta G_{523}^\circ = -103.6 \pm 0.7$ кДж×моль⁻¹.

При катодной поляризации теллура в других расплавленных солевых электролитах: $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2 - \text{NaCOOH}$ и $\text{NaNO}_3 -$

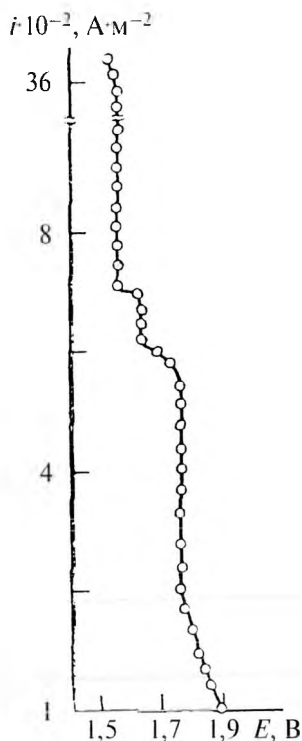


Рис. 5.10. Поляризационная кривая теллура в расплавленном полисульфиде натрия при температуре 523 К по данным работы [43].

сульфиде натрия. Есть все основания полагать, что расплавленный Na_2S_3 обладает чисто ионной проводимостью. Величины изменения энергии Гиббса при образовании соединений из чистых компонентов в этой серии опытов таковы: для $\text{Na}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ (-42.8 ± 0.3), для $\text{Na}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ (-81.1 ± 0.5), для $\text{Na}_{0.667}\text{Te}_{0.333}$ $\Delta G_{523}^\circ = (-104.2 \pm 0.7)$ кДж \times моль $^{-1}$ [31]. Эти данные достаточно хорошо согласуются с ранее приведенными результатами термодинамических расчётов.

$\text{NaNO}_2 - \text{CsNO}_3$ при 523 К были получены такие же значения потенциалов двухфазных областей [42].

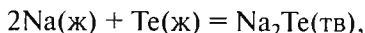
Отдельно остановимся на изучении катодной поляризации теллура в полисульфидном расплаве, близком по составу к соединению Na_2S_3 [43]. Поляризационная кривая приведена на рис. 5.10. Потенциалы двухфазных областей лишь незначительно отличаются от величин, полученных в работе [42] при поляризации теллура в солевых расплавах и составляют: 1.775 ± 0.010 В ($\text{Te} + \text{NaTe}_3$), 1.635 ± 0.010 В ($\text{NaTe}_3 + \text{Na}_2\text{Te}_2$), 1.560 ± 0.012 В ($\text{Na}_2\text{Te}_2 + \text{Na}_2\text{Te}$). На кривых выключения (потенциал — время), снятых в расплавленном полисульфиде натрия после катодной поляризации теллура током плотностью $0.07 \text{ А} \times \text{см}^{-2}$ в течение 7–10 мин также фиксируются участки с постоянным значением потенциала, не отличающимся от приведенных выше величин.

Все изложенное указывает на участие ионов натрия в процессах сплавообразования при катодной поляризации теллура в расплавленном поли-

Образование теллурида натрия Na_2Te лежит в основе существующего метода очистки свинца от примеси теллура [37]. В рафинируемый металл при температуре 670-720 К вводится натрий в виде свинцовонатриевого сплава. Образующееся соединение Na_2Te обладает меньшей плотностью, чем жидкий свинец и ликвирует на поверхность ванны свинца. Для использования в технологических расчётах для соединения Na_2Te могут быть рекомендованы следующие термодинамические характеристики:

T, K	$\Delta G_T^\circ, \text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	K_a	K_d
620	-302.78	3.24×10^{25}	3.09×10^{-26}
640	-301.28	3.89×10^{24}	2.57×10^{-25}
660	-299.79	5.34×10^{23}	1.87×10^{-24}
680	-298.29	8.21×10^{22}	1.22×10^{-23}
700	-296.79	1.40×10^{22}	7.14×10^{-23}

Константа равновесия (K_a) описывает процесс:



константа диссоциации (K_d) характеризует обратную реакцию при соответствующей температуре.

5.2.5. Структурные особенности жидких сплавов системы натрий – теллур

Как известно, среди термодинамических функций, характеризующих жидкие металлы, высокой структурной чувствительностью обладает избыточная стабильность $\Phi^{\text{изб}}$, которая согласно Даркену, рассчитывается следующим образом:

$$\Phi^{\text{изб}} = \left(\partial^2 \Delta G^{\text{изб}} / \partial x_i^2 \right)_{p,T},$$

где x_i – в данном случае молярная доля щелочного металла в жидком сплаве [39, 45]. Приводимая на рис. 5.11 кривая избыточной стабильности для жидких сплавов системы Na – Te по данным работы [46] не охватывают всю область составов, так как экспериментальные исследования термодинамических свойств огра-

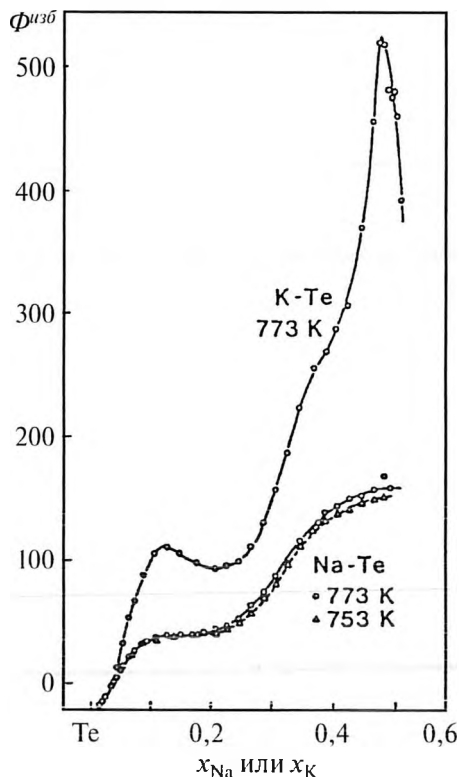


Рис. 5.11. Зависимость функции избыточной стабильности в жидких сплавах системы натрий – теллур от состава по данным работы [46]. (Для сравнения приведена аналогичная кривая для системы калий – теллур)

ничиваются содержанием натрия около 52 мол.%. В то же время наибольшее упорядочение и, соответственно, более высокий пик на кривых избыточной стабильности для жидких сплавов систем Na – Te следует ожидать вблизи состава наиболее тугоплавкого соединения – Na_2Te .

В работе [47] изучена электрическая проводимость расплавов системы Na_2Te – Te в интервале температур 370–710 °С. Ионная

доля проводимости, определяемая как соотношение между ионным вкладом и суммой ионного и электронного вкладов изменяется в широких пределах – от 43.5% при $x_{\text{Na}} = 0.565$ до 0.5% при $x_{\text{Na}} = 0.250$ (600 °C). Авторами [47] указывается на сложный ионно-электронный характер проводимости в системе Na – Te, причём характер проводимости, соотношение между ионным и электронным вкладами в суммарную проводимость заметно изменяются как с составом, так и с температурой. Всё изложенное – термодинамические свойства жидких сплавов, их функция избыточной стабильности, электропроводимость – свидетельствуют об интенсивном взаимодействии между компонентами в жидких сплавах системы натрий – теллур, ведущем к образованию в расплаве структурных группировок $\text{Na}_2\text{Te} + \text{NaTe}$.

Список литературы к главе 5

1. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13, № 3. P. 300-303.
2. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 4. С. 549-553.
3. Cunningham P.T., Johnson S.A., Cairns E.J. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120, № 3. P. 328-330.
4. Mills K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. London: Butterworths, 1974. 845 p.
5. Foster M.S., Liu C.C. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70, № 3. P. 950-952.
6. Воронин Г.Ф. // Ж. физич. химии. 1970. Т. 44, № 3. С. 3013-3017.
7. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances: Supplement. Berlin, 1977. 861 p.
8. Hitch B.F., Toth L.M., Brynestad J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40, № 1. P. 31-34.
9. Демидов А.И., Морачевский А.Г., Иванцова М.Н. // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 5. С. 819-820.
10. Чекоев Н.Г., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 3. С. 685-687.
11. Gruen D.M., McBeth R.L., Foster M.S., Crouthamel C.E. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70, № 2. P. 472-477.
12. Морачевский А.Г., Демидов А.И., Булатова В.Ф., Клебанов Е.Б. // Исследования в области химии ионных расплавов и твёрдых электролитов. Киев: Наукова Думка, 1985. С. 100-105.

13. Ческов Н.Г., Морачевский А.Г. Применение твёрдых стеклообразных электролитов при исследовании термодинамических свойств сплавов лития. 1984. 16 с. Деп. В ВИНТИ. № 6973-84.
14. Tsai P.P., Greenblatt M. // *High Temperat. Sci.* 1985. V. 19. P. 229-235.
15. Ческов Н.Г., Морачевский А.Г. // *Изв. вузов. Цветн. металлургия.* 1987. № 6. С. 124-126.
16. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем М.: Академкнига, 2003. 334 с.
17. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb). СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.
18. Демидов А.И., Духанин Г.П., Симилов И.А., Морачевский А.Г. // *Электрохимия.* 1983. Т. 19, № 8. С. 1125-1129.
19. Fleming J.G., Stevenson D.A. // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136, № 12. P. 3859-3863.
20. Темногоорова Н.В., Демидов А.И., Морачевский А.Г. // *Ж. прикл. химии.* 1979. Т. 52, № 4. С. 929-930.
21. Демидов А.И., Никитин А.В., Морачевский А.Г. // *Ж. прикл. химии.* 1979. Т. 52, № 9. С. 1881-1882.
22. Булатова В.Ф., Морачевский А.Г. // *Ж. прикл. химии.* 1977. Т. 50, № 1. С. 183-184.
23. Морачевский А.Г. // *Первый Украинский электрохимический съезд: Тезисы докл.* Киев. 1995. С. 147.
24. Темногоорова Н.В., Демидов А.И., Морачевский А.Г. // *Изв. вузов. Цветн. Металлургия.* 1979. № 3. С. 89-96.
25. Pelton A.D., Petric A. // *Bull. Alloy Phase Diagram.* 1990. V. 11. № 5. P. 447-456.
26. Морачевский А.Г., Шестёркин И.А., Буссе-Мачукасс В.Б. и др. / Под ред. А.Г. Морачевского. Натрий. Свойства, производство, применение. СПб.: Химия, 1992. 312 с.
27. Chen Y., Liu Y., Chu N., Wang L. // *J. Alloys and Compounds.* 2014. V. 588. P. 605-610.
28. Walker R.A., Pratt J.N. // *J. Nucl. Mater.* 1970. V. 34. P. 165-173.
29. Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.L. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1989. V. 93, № 1. P. 18-24.
30. Yokokawa H. // *J. Nat. Chem. Lab.. Ind.* 1988. V. 83, Special issue. P. 27-191.
31. Морачевский А.Г., Быкова М.А., Розова Т.Т. // *Электрохимия.* 1970. Т. 6, № 7. С. 1065-1067.

32. Майорова Е.А., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 5. С. 821-822.
33. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Романченко Н.М., Козлова М.В. // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 3. С. 526-529.
34. Granstaff S.M., Thompson J.C. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1977. № 30. Chapter 3. P. 511-517.
35. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Быкова М.А. // Термодинамические свойства твердых сплавов. Тезисы докл. 3-его Всес. совещ. по термодинамике металлических сплавов. Минск: Изд-во БГУ, 1976. С. 10-11.
36. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Гетерогенные системы. СПб.: Изд-во «Лань», 2015. 192 с.
37. Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства соединений натрия с сурьмой, висмутом, теллуром и калия с висмутом, рассчитанные по данным для жидких сплавов. Деп. в ВИНТИ АН СССР. 1971. № 2963-71. 11 с.
38. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Быкова М.А. // Физико-химические исследования в технологических процессах. Межвуз. сборник. Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1977. С. 39-46.
39. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчёты в металлургии: Справ. изд. М.: Металлургия, 1993. 304 с.
40. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
41. Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 11. С. 1521-1533.
42. Клебанов Е.Б., Шестёркина И.И., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цветн. Металлургия. 1987. № 4. С. 106-108.
43. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Шаривкер В.С., Демидов А.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 699-700.
44. Морачевский А.Г. Физико-химия рециклинга свинца. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 270 с.
45. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов. СПб.: Изд-во «Лань», 2016. 240 с.
46. Saboungi M.-L., Fortner J., Richardson J.W. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 156-158. P. 356-361.
47. Зинченко В.Ф., Душейко В.А., Мустяца О.Н., Калиниченко И.Н. // Ионные расплавы и твёрдые электролиты. Киев: Наукова думка, 1987. Вып. 2. С. 81-85.

6. ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ХАЛЬКОГЕНОВ

В данном разделе рассмотрены только трёхкомпонентные системы, в состав которых входят щелочные металлы и халькогены. Системы, в которых хотя бы один компонент не относится к этим двум классам элементов, не обсуждаются.

6.1. Трёхкомпонентные системы с участием лития

Термодинамические свойства жидких сплавов систем литий – сера – селен, литий – сера – теллур, литий – селен – теллур изучались методом ЭДС в бедной литием области составов в работе [1]. Метод исследования не отличался от описанного в предыдущих главах для двойных систем литий – сера [2], литий – селен [3], литий – теллур [4]. При конструировании измерительных ячеек использовались специально приготовленные стекла на фторборатной основе, выполнявшие роль твёрдого электролита с катионной проводимостью.

Система литий – сера – селен. Сплавы системы $\text{Li} - \text{S} - \text{Se}$ готовили сплавлением порошкообразного селена марки «ос.ч» и лигатуры $\text{Li} - \text{S}$ известного состава, полученной электрохимическим методом [5]. По окончании измерений ЭДС в принятом интервале температур содержание лития в сплаве определяли методом пламенной фотометрии.

Система $\text{Li} - \text{S} - \text{Se}$ изучалась по разрезам с постоянным отношением молярных долей серы и селена ($x_{\text{S}} : x_{\text{Se}}$), равным 2:1, 1:1 и 1:2. Молярная доля лития лежала в следующих пределах: $0.025 \leq$

$x_{Li} \leq 0.166$. Ввиду наличия в системе области расслоения какие-либо расчёты с использованием температурного коэффициента ЭДС не проводились, величина $\frac{dE}{dT}$ для изученных сплавов лития

лежала в пределах от -3×10^{-5} до $-7.0 \times 10^{-5} \text{ В} \times \text{К}^{-1}$. Результаты измерения ЭДС при 693 К представлены в табл. 6.1. На рис. 6.1 приведена зависимость ЭДС от состава для граничных систем Li – S и Li – Se, а также трёх изученных разрезов. В системе S – Se при температуре исследования (693 К) наблюдается полная смешиваемость [6, 7]. Системы Li – S (гл. 3) и Li – Se (гл. 4) имеют в богатой халькогенидами части системы области расслоения. Изломы на кривых $E = f(x_{Li})$ следует трактовать как переходы от однофазной области, прилегающей к граничной системе S – Se к области расслоения, в которой ЭДС вдоль секущей сохраняет постоянную величину.

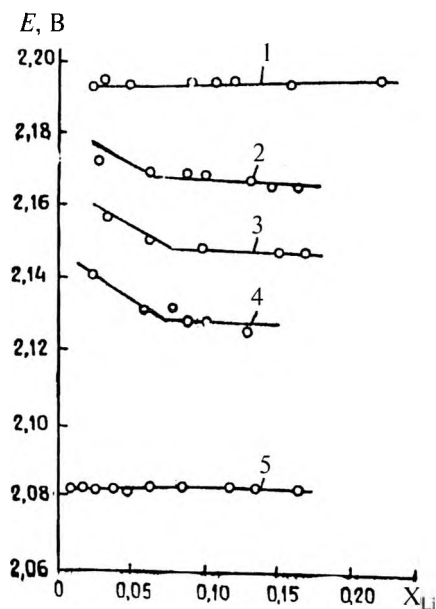


Рис. 6.1. Зависимость ЭДС от состава для системы Li – S (1), Li – (S:Se = 2:1) (2), Li – (S:Se = 1:1) (3), Li – (S:Se = 1:2) (4), Li – Se (5) при 693 К [1, 8]

Таблица 6.1

Результаты измерений ЭДС, активность, коэффициент активности, парциальные молярные энергии Гиббса и избыточные энергия Гиббса лития в сплавах системы Li – S – Se при 693 К [8]

x_{Li}	E, B	$a_{Li} \times 10^{16}$	$\gamma_{Li} \times 10^{15}$	ΔG_{Li}	$\Delta G_{Li}^{изб}$
				кДж×моль ⁻¹	
$x_S : x_{Se} = 2:1$					
0.028	2.172	1.6	5.7	-209.6	-189.0
0.048	2.169	1.7	3.5	-209.3	-191.8
0.064	2.170	1.7	2.6	-209.4	-193.5
0.092	2.170	1.7	1.8	-209.4	-195.6
0.130	2.167	1.7	1.3	-209.1	-197.3
0.166	2.164	1.8	1.1	-208.8	-198.5
$x_S : x_{Se} = 1:1$					
0.032	2.156	2.1	6.6	-208.0	-188.2
0.066	2.151	2.3	3.5	-207.5	-191.9
0.096	2.148	2.4	2.5	-207.2	-193.7
0.150	2.146	2.5	1.6	-207.1	-196.1
$x_S : x_{Se} = 1:2$					
0.025	2.140	2.7	11	-206.5	-185.2
0.058	2.132	3.1	5.4	-205.7	-189.3
0.079	2.132	3.1	4.0	-205.7	-191.1
0.088	2.126	3.4	3.9	-205.1	-191.1
0.103	2.128	3.3	3.2	-205.3	-192.2
0.130	2.125	3.5	2.7	-205.0	-193.3

Система литий – сера – теллур. Система изучалась по тому же методу с применением в ячейках фторборатного стекла как твёрдого электролита. Сплавы системы Li – S – Te готовили сплавление

нием порошковой серы квалификации «ос.ч.» и лигатур Li – Te известных составов, полученных электрохимическим методом [5]. По окончании опыта суммарное содержание лития в сплаве определялось пламеннофотометрическим методом. Система изучалась по трём разрезам ($x_S : x_{Te}$): 2:1, 1:1 и 1:2 в пределах температур 700–730 К. Молярная доля лития составляла $0.024 \leq x_{Li} \leq 0.160$. Температурный коэффициент ЭДС изменялся в пределах от -5×10^{-5} до $-9.0 \times 10^{-5} \text{ В} \times \text{К}^{-1}$, расчёты с его учётом не проводились. Величины ЭДС изученных сплавов и рассчитанные на их основании термодинамические характеристики приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Результаты измерения ЭДС и парциальные молярные термодинамические свойства лития в сплавах Li – S – Te при 713 К [1]

x_{Li}	$E, \text{ В}$	$a_{Li} \times 10^{16}$	$\gamma_{Li} \times 10^{15}$	ΔG_{Li}	$\Delta G_{Li}^{прб}$
				$\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	
$x_S : x_{Te} = 2:1$					
0.024	2.192	3.2	13	-211.5	-189.4
0.135	2.190	3.3	2.5	-211.3	-199.4
0.173	2.185	3.6	2.1	-210.8	-200.3
$x_S : x_{Te} = 1:1$					
0.040	2.190	3.3	8.3	-211.3	-192.2
0.059	2.188	3.4	5.8	-211.1	-194.3
0.065	2.183	3.7	5.7	-210.6	-194.4
0.087	2.186	3.5	4.1	-210.9	-196.4
0.145	2.186	3.5	2.4	-210.9	-199.5
$x_S : x_{Te} = 1:2$					
0.038	2.184	3.7	9.6	-210.7	-191.3
0.092	2.192	3.2	3.5	-211.5	-197.4
+0.160	2.190	3.3	2.1	-211.3	-200.4

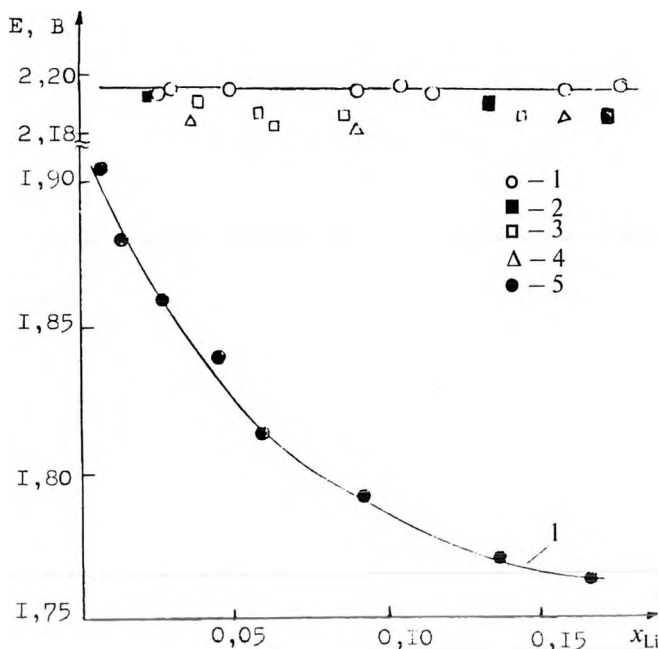


Рис. 6.2. Зависимость ЭДС от состава для системы Li – S (1), Li – (S:Te = 2:1) (2), Li – (S:Te = 1:1) (3), Li – (S:Te = 1:2) (4), Li – Te (5) при 713 K [1]

Графически зависимость ЭДС цепей от состава приведена на рис. 6.2. Для системы Li – S ЭДС при температуре 713 K равна 2.194 ± 0.010 В. ЭДС сплавов по изученным разрезам составляет практически ту же величину. Введение теллура не сказывается на величинах ЭДС.

Система литий – селен – теллур. Сплавы готовили смешением порошкового селена квалификации «ос.ч.» и лигатуры Li – Te, полученной электрохимическим методом [5]. Система изучена по трём разрезам ($x_{Se} : x_{Te}$): 2:1, 1:1 и 1:2. Молярная доля лития в сплавах составляла $0.008 \leq x_{Li} \leq 0.170$, температура опытов 673-730 K. Температурный коэффициент ЭДС – от -4×10^{-5} до -8.0×10^{-5} В \times К $^{-1}$. Результаты опытов представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Результаты измерения ЭДС и парциальные молярные термодинамические свойства лития в сплавах Li – Se – Te при 728 К [1]

x_{Li}	$E, \text{ В}$	$a_{\text{Li}} \times 10^{15}$	$\gamma_{\text{Li}} \times 10^{14}$	ΔG_{Li}	$\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$
				$\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	
$x_{\text{Se}} : x_{\text{Te}} = 2:1$					
0.008	2.081	3.9	48	−200.8	−171.6
0.024	2.081	3.9	16	−200.8	−178.2
0.047	2.075	4.2	9.0	−200.2	−181.7
0.088	2.065	5.0	5.7	−199.3	−184.6
0.125	2.060	5.4	4.3	−198.8	−186.2
0.156	2.058	5.6	3.6	−198.6	−187.3
$x_{\text{Se}} : x_{\text{Te}} = 1:1$					
0.033	2.066	4.9	15	−199.3	−178.7
0.094	2.057	5.7	6.0	−198.5	−184.2
0.126	2.044	7.0	5.5	−197.2	−184.7
0.171	2.036	7.9	4.6	−196.4	−185.8
$x_{\text{Se}} : x_{\text{Te}} = 1:2$					
0.007	2.030	8.7	120	−195.9	−165.8
0.054	1.999	14	26	−192.9	−175.2
0.089	1.981	19	21	−191.1	−176.5
0.115	1.981	19	17	−191.1	−178.1
0.162	1.960	27	16	−189.2	−178.1

Графически зависимость ЭДС от состава представлена на рис. 6.3. ЭДС цепи Li – Se при 693 К равна 2.085 ± 0.002 В. В системе Se – Te наблюдается образование непрерывного ряда твёрдых растворов [9]. В системе Li – Se – Te в пределах изученных разрезов расслоения не наблюдается.

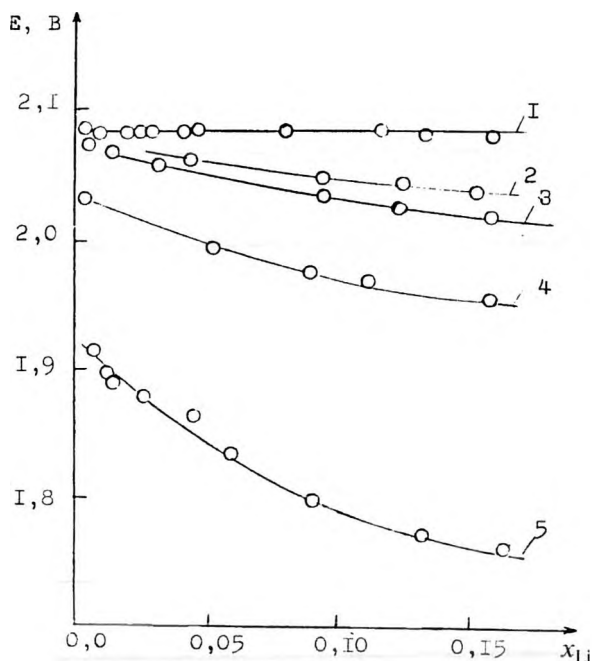


Рис. 6.3. Зависимость ЭДС от состава для системы Li – Se (1), Li – (Se:Te = 2:1) (2), Li – (Se:Te = 1:1) (3), Li – (Se:Te = 1:2) (4), Li – Te (5) при 728 К [1]

6.2. Трёхкомпонентные системы с участием натрия

Термодинамические свойства двух трёхкомпонентных систем — натрий — сера — селен и натрий — селен — теллур изучены методом ЭДС с применением натриевого микроэлектрода, изготовленного из стекла с высоким содержанием оксида натрия. Поведение такого электрода изучалось в различных средах, включая полисульфидные расплавы [10-14]. На основании полученных зависимостей ЭДС цепи от состава сплава рассчитаны активности натрия в сплавах этих систем и оценены границы областей расщепления [14-17].

Система натрий – сера – селен. . Конструкция измерительной ячейки не отличалась от примененной ранее при изучении сплавов натрия – халькоген. Содержание Na_2O в стекле, выполнявшем роль твёрдого электролита, лежало в пределах 25-33 мас.%. Для приготовления сплавов необходимого состава служили $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.», обезвоженный по методу, рекомендованному Копыловым [18], сера и селен квалификации «ос.ч.». Сплавление компонентов производилось непосредственно в измерительной ячейке в атмосфере аргона, для гомогенизации сплав выдерживали в течение 2-3 часов до начала измерений при 673 К. Из-за довольно высокого давления паров серы и селена состав гомогенизированных сплавов несколько отличался, от расчётного, что не позволяло исследовать сплавы тройной системы строго по секущим. Этот недостаток компенсировался увеличением числа изученных сплавов.

ЭДС цепи измерялась при охлаждении и повторном нагреве ячейки в интервале температур 473-673 К. Расхождение величин ЭДС при прямом и обратном температурном ходе не превышало 1-3 мВ, что свидетельствовало об обратимой работе элемента и достаточном постоянстве состава сплава в процессе измерений. Типичные кривые зависимости $E = f(T)$ приведены на рис. 6.4.

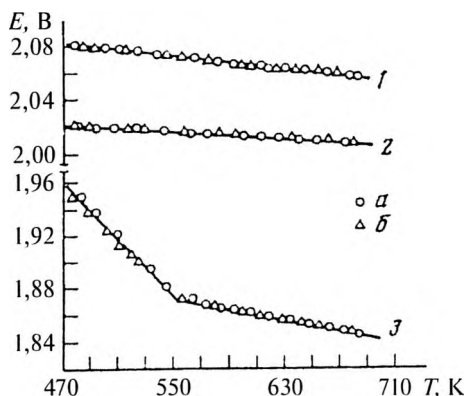


Рис. 6.4. Типичные кривые зависимости ЭДС от температуры для системы натрия – сера – селен: *a* – нагрев, *б* – охлаждение.

1 – $x\text{Na} = 0.099, x\text{Se} = 0.379, x\text{S} = 0.522$; 2 – $x\text{Na} = 0.127, x\text{Se} = 0.728, x\text{S} = 0.145$; 3 – $x\text{Na} = 0.370, x\text{Se} = 0.590, x\text{S} = 0.040$ [13, 14]

После каждого опыта вся навеска сплава растворялась в азотной кислоте и затем проводились определения содержания натрия методом пламенной фотометрии и селена методом амперометрического титрования раствором аскорбиновой кислоты. Предварительно было установлено, что присутствие серы не мешает определению селена.

В табл. 6.4 для всех изученных составов приведены уравнения зависимости $E = a + bT$ и коэффициенты корреляции (ρ), полученные при обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Там же приведены значения ЭДС цепи при 673 К и вычисленные на их основании величины активности натрия.

Таблица 6.4

**Зависимость ЭДС от температуры и активность натрия
при 673 К в сплавах системы Na – S – Se**

Состав			Интервал темпера- тур, К	$E = a + bT$			$E_{673}, \text{В}$	$a_{\text{Na}} \times 10^{16}$
x_{Na}	x_{S}	x_{Se}		a	$b \times 10^4$	ρ		
0.021	0.770	0.209	603-673	2.044	-0.31	-0.983	2.023	7.06
0.040	0.380	0.580	473-673	2.072	-0.63	-0.971	2.030	6.23
0.040	0.151	0.809	473-673	1.983	0.28	0.900	2.002	1.00
0.059	0.654	0.287	473-673	2.030	0.01	0.996	2.031	6.12
0.078	0.098	0.824	523-673	2.049	-0.63	-0.988	2.006	9.40
0.099	0.522	0.379	473-673	2.134	-1.10	-0.986	2.060	3.65
0.110	0.286	0.604	594-673	2.110	-1.19	-0.983	2.030	6.23
0.110	0.725	0.165	473-673	2.148	-1.29	-0.997	2.061	3.65
0.127	0.145	0.728	473-673	2.053	-0.66	-0.980	2.009	9.07
0.148	0.188	0.664	473-673	2.037	-0.45	-0.941	2.007	9.40
0.189	0.662	0.149	473-673	2.135	-1.11	-0.993	2.061	3.65
0.191	0.314	0.495	473-673	2.058	-0.67	-0.959	2.013	8.45
0.195	0.501	0.304	566-673	2.045	0.14	0.935	2.055	4.06
0.201	0.230	0.569	473-673	2.035	-0.36	-0.974	2.011	8.75
0.240	0.387	0.373	550-673	2.094	-1.29	-0.986	2.007	9.40

Состав			Интервал темпера- тур, К	$E = a + bT$			$E_{673}, \text{В}$	$a_{\text{Na}} \times 10^{16}$
x_{Na}	x_{S}	x_{Se}		a	$b \times 10^4$	ρ		
0.254	0.119	0.627	533–673	2.043	–0.89	–0.973	1.983	1.41
0.312	0.535	0.153	553–673	2.014	–1.77	–0.986	1.895	6.48
0.342	0.556	0.102	523–673	2.079	–1.75	–0.984	1.961	2.06
0.350	0.095	0.555	473–673	2.049	–1.67	–0.908	1.937	3.11
0.370	0.040	0.590	553–673	1.974	–1.86	–0.992	1.849	1.42
0.411	0.515	0.075	484–673	1.981	–2.44	–0.995	1.817	2.48
0.444	0.455	0.101	573–673	1.929	–2.77	–0.944	1.743	8.80

Как показано в предыдущих главах системы Na – S и Na – Se характеризуются наличием областей расслаивания. Величины ЭДС в двухфазных областях этих систем сохраняют постоянное значение и при 673 К равны соответственно 2.070 ± 0.005 и 1.993 ± 0.003 В.

Граничная система S – Se относится к системам эвтектического типа [6, 7].

Результаты исследования тройной системы Na – S – Se показали, что величины ЭДС для сплавов, лежащих на секущих с одинаковым отношением $x_{\text{S}} : x_{\text{Se}}$, сохраняют постоянство в пределах ошибки эксперимента в некотором интервале составов. Это указывает на то, что в системе имеется область расслаивания, причём направление нод совпадает с направлением секущих при постоянстве отношения $x_{\text{S}} : x_{\text{Se}}$. При выходе из области расслаивания наблюдается резкое уменьшение ЭДС. На основании ряда графических построений зависимости ЭДС от состава по различным секущим концентрационного треугольника была определена верхняя граница области расслаивания (рис. 6.5). Для дополнительного подтверждения данных о границе расслаивания и направления нод применен аналитический метод исследования системы. Три сплава произвольно выбранных составов из области расслаивания выдерживались при 673 К в течение 3 ч и быстро ох-

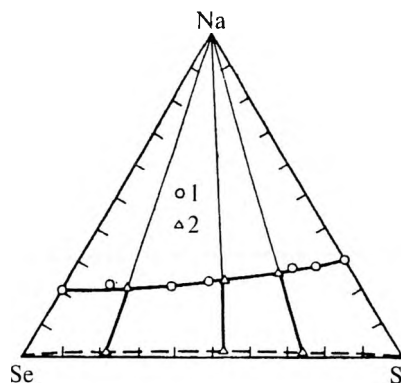


Рис. 6.5. Границы области расслаивания в системе натрий – сера – селен при 673 К: 1 – из измерений ЭДС, 2 – из анализа равновесных фаз

лаждались. Затем сосуществующие фазы разделялись и анализировались. Результаты представлены в табл.6.5. Равенство отношения $x_S : x_{Se}$ в верхней и нижней фазах в пределах ошибки анализа указывает на совпадение направления нод с направлением лучевых разрезов с постоянным отношением серы к селену. Как видно из рис. 6.5 аналитический метод подтвердил также определенную из измерений ЭДС верхнюю границу области расслаивания. Как и в граничных системах Na – S и Na – Se, в тройной системе Na – S – Se расслаивание начинается при весьма малых содержаниях натрия в сплаве.

Таблица 6.5

Аналитическое определение составов равновесных фаз

Состав фазы	Сплав			Состав фазы	Сплав		
	1	2	3		1	2	3
Верхняя фаза				Нижняя фаза			
x_{Na}	0.200	0.241	0.264	x_{Na}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	4×10^{-4}
x_S	0.177	0.409	0.558	x_S	0.221	0.541	0.753
x_{Se}	0.623	0.350	0.178	x_{Se}	0.777	0.457	0.246
$x_S : x_{Se}$	0.284	1.17	3.13	$x_S : x_{Se}$	0.284	1.18	3.07

На кривых зависимости $E = f(T)$ для составов, лежащих вне области расслаивания, наблюдается резкие изломы при переходе через линию ликвидуса (рис. 6.5, кривая 3). В этих случаях в табл. 6.4 приведены коэффициенты a и b только для области температур выше линии ликвидуса.

Система натрий – селен – теллур. Система изучалась также методом ЭДС, твёрдым электролитом служило алюмосиликатное стекло с содержанием Na_2O до 25 мас.%. Конструкция измерительной ячейки не отличалась от описанной для двойных систем $\text{Na} - \text{S}$, $\text{Na} - \text{Se}$ и $\text{Na} - \text{Te}$. Состав трехкомпонентной системы изменялся по лучевым разрезам с постоянным отношением $x_{\text{Te}} : x_{\text{Se}}$. Содержание натрия лежало в пределах $0.010 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.250$. Сплавление компонентов производилось перед опытом непосредственно в измерительной ячейке в атмосфере аргона. В качестве исходных компонентов служили натрий, практически не содержащий примесей посторонних металлов, теллур марки ТА-1 и селен, квалификации «ос.ч.». Для гомогенизации сплав выдерживали 2-3 ч при 773К. В виду отсутствия серы в изучаемых сплавах их состав в процессе гомогенизации практически не изменялся.

ЭДС цепи измеряли при охлаждении и повторном нагреве ячейки в интервале 623-773К. Расхождение величин ЭДС при прямом и обратном температурном ходе не превышало 1-3 мВ, что свидетельствовало об обратимой работе элемента и, наряду с аналитическими определениями, указывало на постоянство состава сплавов в ходе исследований.

После каждого опыта вся навеска сплава растворялась в азотной кислоте и определялись содержания натрия методом пламенной фотометрии и селена методом амперометрического титрования раствором аскорбиновой кислоты. Предварительно было установлено, что присутствие теллура не мешает определению селена.

В таблице 6.6 приведены для изученных составов уравнения зависимости $E = a + bT$ (для области температур выше линии ликвидуса) и коэффициент корреляции (ρ), полученные при обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Там же приведены значения ЭДС цепи при 773 К и вычисленные на их основании величины активности натрия.

Таблица 6.6

**Зависимость ЭДС от температуры и активность натрия
при 773 К в сплавах системы Na – Se – Te**

Состав			$x_{\text{Te}}/x_{\text{Se}}$	Интервал темпера- тур, К	$E = a + bT$			$E_{773},$ В	$a_{\text{Na}} \times 10^{14}$
x_{Na}	x_{Se}	x_{Te}			a	$b \times 10^4$	ρ		
0.016	0.949	0.035	0.04	683-773	1.945	0.647	0.902	1.995	9.81
0.039	0.941	0.020	0.02	693-773	1.952	0.784	0.994	2.013	7.53
0.094	0.869	0.037	0.04	678-773	2.012	-0.177	-0.982	1.998	9.36
0.100	0.874	0.026	0.03	693-773	1.999	0.010	0.994	2.000	9.07
0.211	0.759	0.030	0.04	695-773	2.135	-2.619	-0.997	1.933	24.9
0.230	0.727	0.043	0.04	671-773	2.104	-2.490	-0.996	1.912	34.1
0.016	0.856	0.128	0.15	678-780	1.902	1.413	0.997	2.011	7.77
0.065	0.821	0.114	0.14	683-773	1.996	0.133	0.960	2.006	8.26
0.100	0.814	0.086	0.11	676-773	2.013	-0.164	-0.925	2.000	9.07
0.174	0.742	0.084	0.11	718-773	2.076	-1.379	-0.988	1.969	14.5
0.248	0.672	0.080	0.12	738-773	2.149	-3.118	-0.991	1.908	36.2
0.050	0.668	0.282	0.42	661-773	2.064	-0.754	-0.863	2.006	8.26
0.077	0.661	0.262	0.40	686-773	2.068	-0.937	-0.948	1.996	9.66
0.129	0.616	0.255	0.41	711-778	2.110	-1.884	-0.997	1.964	15.6
0.210	0.562	0.228	0.41	756-798	2.057	-1.768	-0.946	1.920	30.1
0.244	0.523	0.233	0.45	759-798	1.993	-1.394	-0.880	1.885	51.0
0.010	0.494	0.496	1.00	728-801	1.885	2.490	0.994	2.077	2.87
0.044	0.478	0.478	1.00	663-783	1.967	0.680	0.986	2.020	6.75
0.072	0.464	0.464	1.00	705-773	1.985	-0.130	-0.975	1.975	13.2
0.110	0.444	0.446	0.996	720-792	2.060	-1.621	-0.994	1.935	24.2
0.059	0.282	0.659	2.30	693-773	1.906	1.660	0.999	2.034	5.43
0.149	0.257	0.597	2.32	663-790	1.940	0.259	0.995	1.960	16.6
0.193	0.242	0.565	2.33	668-773	1.955	-0.300	-0.996	1.932	25.3
0.256	0.225	0.519	2.31	700-773	1.986	-1.360	-0.996	1.881	54.3
0.035	0.103	0.862	8.37	698-778	1.998	-1.039	-0.994	1.918	31.0

Состав			$x_{\text{Te}}/x_{\text{Se}}$	Интервал температур, К	$E = a + bT$			E_{773} , В	$a_{\text{Na}} \times 10^{14}$
x_{Na}	x_{Se}	x_{Te}			a	$b \times 10^4$	ρ		
0.070	0.091	0.839	9.20	706-773	1.941	-1.050	-0.998	1.860	74.1
0.080	0.090	0.830	9.20	703-773	1.907	-1.140	-0.999	1.819	138
0.109	0.094	0.797	8.48	682-773	1.857	-1.060	-0.999	1.775	266

Диаграмма состояния системы Se – Te, как уже выше отмечалось, характеризуется образованием непрерывного ряда твёрдых растворов. Величина ЭДС в системе Na – Se в области расслоения при 773 К равна 1.999 ± 0.004 В. В системе Na – Te расслоения в богатой теллуром области составов не наблюдается.

Анализ зависимости ЭДС от состава в сплавах системы Na – Se – Te позволил выявить в ней границы области расслаивания (рис. 6.6) и установить, что направление нод совпадает с направлением секущих концентрационного треугольника при постоянстве отношения $x_{\text{Te}} : x_{\text{Se}}$. При выходе из области расслаивания наблюдаются резкие изломы на кривых $E = f(x_{\text{Na}})$.

Следует отметить, что определение границы области расслаивания путем непосредственного анализа сосуществующих фаз весьма затруднительно из-за плохого их разделения даже при выдержке в течение 5-6 ч при 773 К.

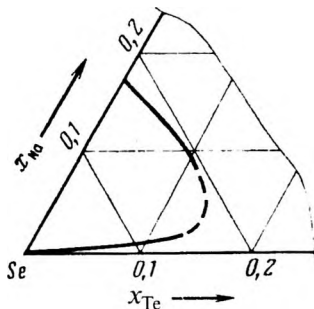


Рис. 6.6. Область расслаивания в системе натрий – теллур – селен при 773 К

Список литературы к главе 6

1. Чекоев Н.Г. // Термодинамическое и электрохимическое исследование систем литий – халькоген в расплавленном состоянии. Автореф. канд. дис. Л., 1979. 20 с.
2. Морачевский А.Г., Чекоев Н.Г., Демидов А.И. // Ж. прикл. химии. 1978. Т. 51, № 6. С. 1259-1262.
3. Чекоев Н.Г., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1978. Т. 51, № 10. С. 2348-2350.
4. Чекоев Н.Г., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 3. С. 685-687.
5. Чекоев Н.Г., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 1987. № 6. С. 124-125.
6. Девярых Г.Г., Односеццев А.И., Умилин В.А. // Ж. неорг. химии. 1962. Т. 7. С. 1928-1932.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х т. Т. 3, кн. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. 448 с.
8. Чекоев Н.Г., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 1988. № 6. С. 40-42.
9. Ghosh G., Lukas H.L., Delaey L. // CALPHAD. 1988. V. 12, № 3. P. 295-299.
10. Майорова Е.А., Романченко Н.М., Морачевский А.Г. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов. Свердловск, 1979. Т. 2. С. 160-161.
11. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Быкова М.А., Романченко Н.М. // Труды Ленингр. политехнич. ин-та. 1980. № 373. С. 76-80.
12. Майорова Е.А., Романченко Н.М., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 4. С. 523-537.
13. Майорова Е.А., Романченко Н.М., Морачевский А.Г., Кручинина Е.Ю. // Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах. Апатиты: Кольский филиал АН СССР, 1984. С. 30-35.
14. Романченко Н.М. Термодинамическое и электрохимическое исследование систем натрий – халькоген: Автореф. канд. дис. Л., 1982. 15с.
15. Романченко Н.М., Майорова Е.А., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 2. С. 225-227.
16. Романченко Н.М., Майорова Е.А., Морачевский А.Г. // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 1. С. 150-151.
17. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Романченко Н.М. // XII Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Рефераты докладов и сообщений. № 3. М.: Наука, 1981. С. 335.
18. Копылов И.И. // Ж. неорг. химии. 1968. Т. 13. С. 529.

7. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ХАЛЬКОГЕНАМИ

Химические источники тока (ХИТ) существуют и используются 215 лет [1]. До середины XIX века ХИТ оставались единственными поставщиками электроэнергии. Значение ХИТ резко возросло в начале XX века в связи с развитием автомобильного транспорта и радиотехники, а начиная с 50-х годов XX века — в связи с потребностями ракетной и космической техники, а также микроэлектроники. Этапы развития первичных (гальванические элементы) и вторичных (аккумуляторы) ХИТ описаны неоднократно, в частности в монографии [2] в учебном пособии [3].

В данной главе очень кратко будут рассмотрены ХИТ, как первичные, так и вторичные, с литием и натрием, а также со сплавами на их основе в качестве отрицательного электрода (анода), с серой, селеном, теллуром или с соединениями их содержащими, в качестве положительного электрода (катода).

7.1. Первичные химические источники тока с литиевым анодом

Впервые на целесообразность использования лития в ХИТ указывал ещё Эдисон в 1909 г., но технические возможности того времени не позволили этого сделать с приемлемыми расходами. Работать с литием можно только в сухих камерах в атмосфере инертного газа, серьёзные трудности возникают с подбором электролита. В то же время различные электрохимические системы с участием лития обладают величиной теоретической удельной энергии в 5-10 раз большей, чем традиционные, распространённые в середине XX века первичные ХИТ. Кроме того, важным по-

ложительным качеством систем с литиевым анодом является, как правило, сохранность до 10 лет и больше.

Литиевые ХИТ могут использоваться в широком интервале температур (от -60 до $+70$ °C), они позволяют заменить такие дефицитные и дорогие материалы, как серебро, ртуть, никель и др. Вместе с тем при разработке ХИТ возникли проблемы с подбором электролита, обеспечением взрывобезопасности, утилизации ХИТ, выработавших свой ресурс.

Химические источники тока с литиевым анодом появились как первичные в начале 70-х годов XX века. Описание различных первичных литиевых ХИТ имеется в большом числе монографий, справочных изданий, учебных пособий, обзорных работ [2-22]. Наиболее подробно и обстоятельно электрохимические системы с литиевым анодом, апротонным электролитом и различными катодными материалами рассмотрены в монографиях Кедринского с соавторами [4, 5].

Возможность создания первичных ХИТ с неводными электролитами основывается на том, что поверхность литиевого электрода в апротонном растворе покрывается тонкой пассивной пленкой, которая обладает свойствами твёрдого электролита с проводимостью по ионам Li^+ , при этом, не препятствуя анодному растворению лития, предотвращает его взаимодействие с электролитом, т.е. саморазряд. Среди первичных ХИТ с литиевым анодом и апротонными растворителями можно выделить две группы: элементы с жидкими окислителями (сильноточковые ХИТ') и элементы с твёрдыми окислителями (слаботочковые ХИТ) [7]. Из числа литиевых ХИТ, содержащих халькогены, в качестве представителей первой группы можно назвать системы литий – тионилхлорид (SOCl_2), литий – диоксид серы (SO_2). Ко второй группе преимущественно относятся ХИТ с участием оксидов или сульфидов различных металлов.

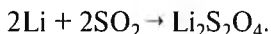
Приведёи очень краткие сведения об электрохимических системах, включающих халькогены.

Система $\text{Li} - \text{SO}_2$. Теоретическая удельная энергия $1098 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$, в рабочем состоянии удельная энергия $330-340$

Вт×ч×кг⁻¹, 530-560 Вт×ч×дм⁻³, удельная мощность 100 Вт×кг⁻¹, до 200 Вт×дм⁻³. Напряжение разомкнутой цепи 2.91 В, разрядное напряжение 2.6-2.9 В в зависимости от плотности тока. ХИТ этой системы работоспособны в широком интервале температур от -60 до +70 °С.

Главный недостаток — высокое давление внутри элемента, необходимое для сохранения SO₂ в жидком состоянии. При температуре 21 °С давление внутри элемента должно быть примерно 0.4 МПа, при 70 °С давление достигает 1.5 МПа.

Электрохимическая реакция, протекающая при разряде ХИТ на основе системы Li — SO₂, имеет вид:



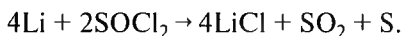
Образующийся при разряде дитионит лития не растворяется в электролите, постепенно пассивирует катод.

Срок хранения ХИТ на основе этой системы до 10 лет, скорость саморазряда за счёт взаимодействия лития с электролитом не превышает 1-2% в год при 20 °С. С повышением температуры хранения потери энергоемкости возрастают.

Система Li — SOCl₂. Тионилхлорид, SOCl₂, имеет низкую температуру плавления (-104.5 °С), относительно невысокое давление пара (15 кПа при 25 °С) и достаточно высокую температуру кипения (73.8 °С).

Элементы системы Li — SOCl₂ обладают наиболее высокими удельными характеристиками среди всех первичных литиевых ХИТ. Теоретическая удельная энергия составляет 1477 Вт×ч×кг⁻¹. Удельная энергия при работе достигает 600 Вт×ч×кг⁻¹ или 1100 Вт×ч×дм⁻³. Напряжение разомкнутой цепи 3.86 В. Рабочее напряжение в зависимости от плотности тока при разряде лежит в пределах 3.3-3.5 В.

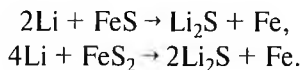
При разряде протекает реакция:



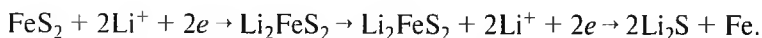
Так как большая часть SO₂ растворяется в электролите, избыточного давления в системе не возникает. По конструкции эле-

менты $\text{Li} - \text{SO}_2$ и $\text{Li} - \text{SOCl}_2$ сходны друг с другом, но тионилхлорид значительно агрессивнее других растворителей, что следует учитывать при выборе конструкционных материалов.

Системы $\text{Li} - \text{FeS}$ и $\text{Li} - \text{FeS}_2$. Суммарные реакции при разряде таковы:



Электрод из FeS_2 имеет преимущество перед электродом из FeS вследствие более высокого содержания серы и несколько большего напряжения при разряде. В то же время электрод из FeS менее подвержен коррозии в электролите. Обе электродные системы имеют разрядное напряжение около 1.5 В. Реакция восстановления пирита протекает в две стадии:



Элементы $\text{Li} - \text{FeS}$ и $\text{Li} - \text{FeS}_2$ в миниатюрном исполнении могут заменять пуговичные элементы на основе систем, образованных цинком и оксидами серебра или ртути. Преимущество литиевых элементов перед этими системами — большой срок хранения, хорошие рабочие характеристики при низких температурах, герметичность и меньшая стоимость.

7.2. Тепловые (резервные) химические источники тока

В отдельную группу среди первичных ХИТ можно выделить так называемые тепловые химические источники тока (ТХИТ), тепловые батареи, резервные ХИТ, в англоязычной литературе «Thermal Batteries» [7, 19, 23-25]. Промышленный выпуск ТХИТ начался в конце 40-х годов XX века. Они предназначены для питания бортовой аппаратуры ракетных систем всех классов. К ТХИТ предъявляются весьма жёсткие требования: они должны выдерживать значительные механические воздействия; храниться и работать в разных климатических условиях при температурах от -60 до $+60$ °С; сохранять длительное время (более 20 лет) без потерь заданные электрические характеристики; иметь достаточно

158

высокие удельные энергию и мощность, минимальные весовые и объёмные характеристики. В основе ТХИТ лежат высокоактивные электрохимические системы с расплавленным электролитом. При температуре окружающей среды электролит находится в твёрдом состоянии, ионная проводимость его ничтожно мала и система хранится длительное время. Активация продолжается от 0.1 до 3 с с помощью пиротехнических средств; электролит нагревается до 400–600 °С, плавится, ТХИТ переходит в рабочее состояние.

В ТХИТ первого и второго поколений применялись кальциевые или магниевые аноды. В ТХИТ третьего поколения, которые начали разрабатываться в 80-х годах прошлого века в качестве отрицательного электрода (анода) начали применять интерметаллические соединения лития с кремнием, которые остаются в твёрдом состоянии при рабочих температурах до 630 °С. Термодинамические свойства сплавов системы Li – Si подробно рассмотрены в работе [26]. В качестве анодного материала для ТХИТ по термодинамическим и электрохимическим показателям могут конкурировать, прежде всего, сплавы лития с алюминием, термодинамические свойства и электрохимическое поведение которых в расплавленных средах обсуждены в обзоре [27], работах [28–30]. В качестве анодного материала для ТХИТ могут быть использованы также сплавы систем Li – Mg [30–32], Li – В [33], Li – Ge [34, 35]. Применяемые сплавы должны быть в твёрдом состоянии и термодинамически устойчивы до температур 630–640 °С.

В качестве катодного материала применяется дисульфид железа FeS_2 — обогащённый природный серный колчедан.

Современные тенденции в совершенствовании ТХИТ сводятся к снижению времени выхода на рабочий режим, повышению удельных электрических характеристик, увеличению продолжительности работы ТХИТ до одного часа. Более подробные сведения содержатся в справочнике [7], монографии [23].

Приведём составы и температуры плавления электролитов, применяемых в ТХИТ [7, 19]:

Состав, мол. доля	Температура плавления, °С
0.58LiCl – 0.42KCl	354
0.592LiI – 0.291LiCl – 0.117LiF	341
0.31LiCl – 0.47LiBr – 0.22LiF	431
0.025LiF – 0.34KBr – 0.635LiBr	280
0.50LiNO ₃ – 0.25 LiCl – 0.25KCl	160
0.318LiNO ₃ – 0.584NaNO ₃ – 0.098LiCl	124

7.3. Аккумулятор на основе системы литий – сера для комнатной температуры

Термодинамические оценки системы литий – сера показали исключительную перспективность создания на её основе перезаряжаемого источника тока. Теоретическая величина удельной энергии составляет $2600 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$. Систему литий – сера продолжают относить к числу наиболее перспективных электрохимических систем будущего [36-42].

Предпринятые в прошлом веке попытки создания аккумуляторов с литиевым анодом и апротонным электролитом показали, что защитная плёнка, обеспечивающая сохранность лития в электролите, при циклировании анода затрудняет получение компактного осадка лития [14, 43]. Наблюдаемое явление подробно описано Скундиным в его разделе справочника [7]. При катодном осаждении лития образуется свежая, очень активная поверхность лития, на которой нарастает пассивная плёнка. В ходе процессов заряд-разряд эта плёнка может изолировать отдельные частицы лития, полностью прекратив их контакт с основной массой литиевого электрода. Происходит процесс «инкапсулирования», часть лития перестаёт участвовать в электродных реакциях. Это вынуждает при конструировании вторичных элементов закладывать избыток лития, в несколько раз превышающий теоретически необходимое количество.

Попытки создать аккумулятор на основе системы Li – S с расплавленным электролитом натолкнулись на большие трудности [44-47].

В работе Колосницына с Карасевой [48], опубликованной в 2006 г., анализируются по состоянию на то время причины, по которым система литий – сера, обладающая рядом положительных качеств, включая доступность и достаточную дешевизну используемых материалов, многие годы привлекающая внимание разработчиков новых типов энергоёмких аккумуляторов, до сих пор не может быть коммерциализирована. Основные проблемы таковы:

- сравнительно низкая, по сравнению с ожидаемой, удельная энергия,
- быстрое снижение ёмкости в процессе циклирования,
- высокая скорость саморазряда,
- низкая степень утилизации серы.

Авторы [48] обращают внимание на следующую особенность литий – серной системы. Несмотря на то, что катодный материал как в полностью окисленном (сера), так и в полностью восстановленном состояниях (Li_2S) представляет собой твёрдые фазы, литий-серные аккумуляторы относятся к числу батарей с жидким катодом, поскольку в результате электрохимических процессов в жидкой фазе образуются полисульфиды лития. Остается не вполне ясным, почему на фазовой диаграмме системы литий – сера фиксируется только один полисульфид – Li_2S – в жидкой фазе их появляется несколько. Ничего не говорится о термодинамической возможности протекания соответствующих процессов.

Весьма существенные результаты были получены в работе [49], в которой обоснована идея использования для серного катода пористой подложки. Именно после неё большое число исследований было посвящено применению высокопористой матрицы при конструировании катода литий-серных аккумуляторов.

В работе [50] на основании имеющихся в литературе сведений делается заключение о влиянии углеродных материалов, входящих в состав катода, на форму зарядно-разрядных кривых и величину получаемой ёмкости в литий-серных элементах. Разрядная ёмкость их увеличивается с ростом удельной поверхности и объёма пор углеродных материалов и уменьшается с увеличением среднего радиуса пор.

В сообщении Колосницына с соавторами [38], сделанном в 2012 г., отмечается, что компаниям из США и Великобритании удалось создать образцы литий-серных аккумуляторов, пригодные по своим показателям для промышленного производства.

Очень кратко отметим некоторые оригинальные и обобщающие работы последних лет, относящиеся к исследованиям аккумуляторов на основе системы литий – сера при комнатной температуре. В работе [51] показано, что использование мезопористого углеродного материала при конструировании катода литий-серного аккумулятора позволяет получить разрядную ёмкость более чем $900 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ после 100 циклов. В обзоре «Литий-серные батареи: электрохимия, материалы и перспективы» [39] обсуждён широкий круг вопросов, относящихся к аккумуляторам на основе системы литий – сера: история батарей, их электрохимия, серный катод, литиевый анод, электролит. Авторы отмечают начиная с 2000 г. быстрое развитие областей применения ХИТ с высокими электрохимическими характеристиками (военная техника, стационарные устройства для накопления энергии, транспорт и др.). Практически достигаемые величины удельной энергии для ХИТ на основе системы $\text{Li} - \text{S}$ лежат в пределах $400\text{--}600 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$, что обеспечивает, например, для электромобиля путь в 500 км без подзарядки [51, 52]. Кроме того, аккумуляторы, содержащие нетоксичную серу и обладающие при этом высокими энергетическими характеристиками, благоприятны для окружающей среды. Всё это делает аккумуляторы на основе системы $\text{Li} - \text{S}$ перспективными для использования в следующих поколениях источников тока. Особое внимание разработке аккумулятора на основе системы $\text{Li} - \text{S}$, судя по числу публикуемых исследований, уделяется начиная с 2009 г.

В обзоре [39] особо подчеркивается важность конструкции серного катода, во многом определяющая успешную работу аккумулятора в целом. Авторами рассмотрены различные способы изготовления композитов сера – углерод. Весьма эффективными оказались мезопористые вспененные углеродные материалы для катода литий-серного аккумулятора с удельной поверхностью

$1478 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ и подходящим для серы распределением пор по размерам. Полученный нанокомпозит показал начальную разрядную ёмкость $1285 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ и $878 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ после 50 циклов. Уникальный пористый углерод был получен из смеси полиакрилонитрила и поли-(метилметакрилата). При содержании в катодном материале 53.7% серы композит показал разрядную ёмкость более $740 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ после 100 циклов [53].

В обзоре «Литий-серные аккумуляторы: от жидких к твёрдым элементам» [40] подробно рассмотрены недостатки, присущие аккумуляторам с жидким электролитом и указываются преимущества элементов с твёрдым электролитом с ионной проводимостью. При обсуждении традиционного варианта литий-серного аккумулятора с жидким апротонным электролитом авторы [40] приводят типичные зарядно-разрядные кривые (рис. 7.1). На разрядной кривой чётко видны два плато: при 2.4 В и 2.0 В, которые

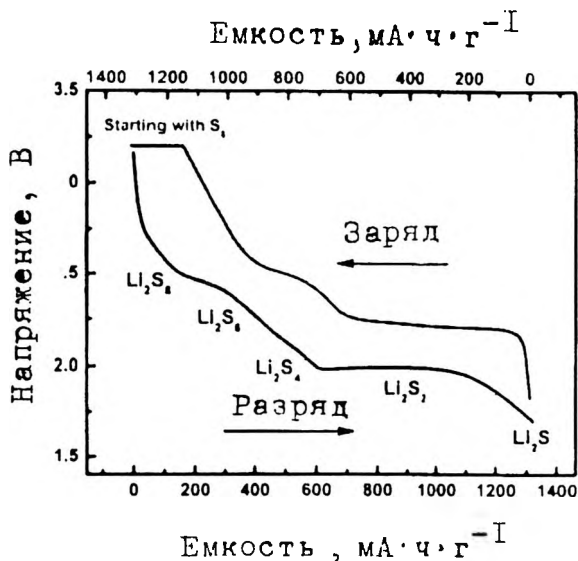
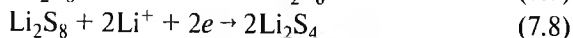
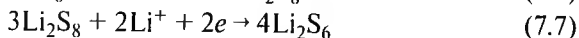
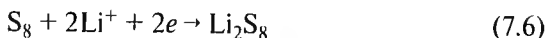


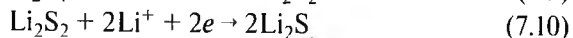
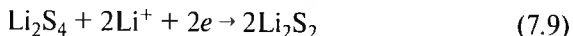
Рис. 7.1. Типичные зарядно-разрядные кривые аккумулятора на основе системы литий — сера с апротонным электролитом по данным работы [40]

соответствуют разряду полисульфидных цепей Li_2S_n : длинных ($n \geq 4$), первое плато, и коротких ($n \leq 4$), второе плато в соответствии с более ранними исследованиями [54-56]. На основании формы кривых (рис. 7.1) в процессе разряда выделяют две стадии:

Первая стадия: реакция элементарной серы с литием, ведущая к образованию длинных полисульфидных цепей:



Вторая стадия: дальнейшая реакция между растворенным Li_2S_4 и литием с образованием Li_2S_2 и Li_2S .



В заключительной стадии разряда вместо смеси Li_2S_2 и Li_2S остаётся только чистый моносulfид лития Li_2S . Кинетика электрохимического восстановления Li_2S_2 рассмотрена в работах [57, 58].

В традиционном литий-серном аккумуляторе, как это видно из ранее упомянутых нами работ, при конструировании серного катода используют различные углеродные материалы или обладающие проводимостью полимеры, совместимые с серой. Из числа углеродных материалов, пригодных для создания композитов углерод – сера в обзоре [40] обсуждаются: микропористый углерод (диаметр пор D менее 2 нм), мезопористый углерод ($2 \leq D \leq 50$ нм), макропористый углерод ($D \geq 50$ нм). Каждый из типов пористого углерода обладает теми или иными преимуществами. Кроме различных видов пористого углерода при конструировании катодов могут использоваться другие углеродные материалы: графен или оксид графена, «гибридный углерод», представляющий собой комбинацию высокопроводящих углеродных наноматериалов с пористым углеродом. Из числа полимерных материалов, пригодных для создания композитов сера – полимер, прежде всего рассмотрены полианилин и полипиррол.

Большое внимание в обзоре [40], весьма обстоятельном, уделено элементам на основе системы литий – сера с твёрдым электролитом. Твёрдый электролит является ключевым звеном. Он должен обладать высокой ионной проводимостью при комнатной температуре, хорошей совместимостью с металлическим литием, электрохимической устойчивостью в широком диапазоне потенциалов (до 5 В относительно литиевого электрода Li/Li^+). В обзоре [40] на основании большой совокупности исследований в этой области рассмотрены: полимерные твёрдые электролиты, включая композиты, содержащие различные неорганические добавки и стекло-керамические электролиты, основное внимание уделено тимо-ЛИСИКОМУ ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) [59] и электролиту на основе системы $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$.

В заключительной части обзора [40] указывается, что замена жидких электролитов твёрдыми в аккумуляторах на основе системы литий – сера полностью устраняет основную проблему, связанную с применением жидких электролитов - растворимость образующихся на катоде полисульфидов в электролите.

Общие требования, предъявляемые к твёрдым электролитам, применяемым в ХИТ, таковы [20]:

- максимально высокая ионная проводимость, чтобы падение напряжения на внутреннем сопротивлении элемента было намного ниже рабочего напряжения элемента,
- электропроводимость твёрдого электролита не должна существенно зависеть от температуры в температурном диапазоне использования ХИТ,
- электронная составляющая проводимости твёрдого электролита должна быть минимальной, лучше близкой к нулю,
- твёрдый электролит должен быть химически устойчив по отношению к анодному и катодному материалам,
- потенциал разложения твёрдого электролита должен превышать максимальное значение ЭДС ХИТ,
- твёрдый электролит, применяемый в перезаряжаемых ХИТ должен выдерживать многократное циклирование.

Наиболее современные сведения о твёрдых электролитах с проводимостью по ионам лития содержатся в обзоре Ярославцева [60].

В работе Ярмоленко с соавторами [61] обсуждается применение нанополимерных электролитов с сетчатой матрицей для литиевых источников тока. В частности изучено влияние добавления нанопорошка TiO_2 (анатаз) с размером частиц ~ 60 нм на проводимость твёрдого полимерного электролита сетчатой структуры на основе полиэфирдиакрилатов различного строения и длины полимерной цепи. При добавлении 10 мас.% TiO_2 при 30°C проводимость полученного нанополимерного твёрдого электролита достигает $4 \times 10^{-7} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Отмечается, что ранее подобные исследования проводились с добавлением к твёрдому полимеру нанопорошков Al_2O_3 , SiO_2 с размером частиц 20–100 нм. По данным авторов [61] увеличение проводимости полимерного электролита при введении TiO_2 можно объяснить повышением подвижности ионов лития вблизи поверхности наночастиц TiO_2 .

Применению твёрдых электролитов в химических источниках тока, в частности в батареях с литиевым анодом, посвящена работа Кима с соавторами [62]. Полностью твёрдые аккумуляторы на основе системы $\text{Li} - \text{S}$ изучались в работе [63]. Использовался в качестве катода композит $\text{S} - \text{C}$ (содержание серы 50 мас.%) и различные неорганические твёрдые электролиты с проводимостью по ионам лития $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_4\text{GeS}_4 - \text{Li}_3\text{PS}_4$. Была достигнута обратимая ёмкость свыше $1600 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ после 100 циклов при разрядной плотности тока $1.3 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ при 25°C . Авторы отмечают корреляцию между поверхностью углеродной матрицы и степенью утилизации серы. В работе [64] описана стабильная работа твёрдофазной батареи на основе системы литий – сера с использованием порошкообразного LiBF_4 в качестве твёрдого электролита.

В работе [65] обсуждается применение жидких ионных электролитов в перезаряжаемых ХИТ на основе системы $\text{Li} - \text{S}$. В последнее десятилетие к применению ионных жидкостей для ХИТ проявляется большой интерес. Термин «ионные жидкости» ис-

пользуют для описания класса солей, имеющих температуру плавления ниже 100 °С [66]. Ионные жидкости с температурой плавления, близкой к комнатной, называют «room temperature-ionic liquids». Ионные жидкости преимущественно состоят из объемного органического катиона и органического или неорганического аниона. Ионные жидкости обладают низкими летучестью и давлением насыщенных паров, высокой ионной проводимостью, термической стабильностью и способностью растворять неорганические соединения. В работе [67] предлагается новый класс электролитов под названием «Solvent-in-Salt». В данном случае речь идёт о перезаряжаемых ХИТ с литиевым анодом, природа катода не оговаривается. Особенностью электролита является очень высокая способность растворять соли лития, в таком электролите число переноса иона лития может составлять 0.73. Подобные электролиты могут применяться и в литий-серных аккумуляторах.

7.4. Новый класс аккумуляторов на основе системы литий – селен для комнатной температуры

В работе [68], выполненной в Аргоннской национальной лаборатории (США) и опубликованной в 2012 г., был описан новый класс литиевых перезаряжаемых батарей, основанных на применении лития в качестве анода и селена или системы селен – сера в качестве положительного электрода (катода). Являясь полупроводником, селен обладает более высокой электропроводимостью по сравнению с серой: у селена $1 \times 10^{-5} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$, у серы $5 \times 10^{-30} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Обладая более низкой чем у серы теоретической удельной ёмкостью, отнесенной к единице массы (гравиметрическая ёмкость), селен имеет вполне сопоставимую с серой теоретическую удельную ёмкость, отнесённую к единице объёма (волюметрическая ёмкость): у серы $3467 \text{ А} \times \text{ч} \times \text{дм}^{-3}$, у селена $3253 \text{ А} \times \text{ч} \times \text{дм}^{-3}$ (основываясь на плотности $2.07 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$ для серы и $4.82 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$ для селена).

В одной из первых работ в области перезаряжаемых ХИТ на основе системы Li – Se [69] в качестве катодного материала при-

менялся нанопористый селен. Отмечается высокая ёмкость и хорошая циклируемость. Начальная удельная ёмкость составляет $338 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, после 20 циклов ёмкость $206 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$. Авторы подтверждают применимость селена в качестве катодного материала для перезаряжаемых батарей с литиевым анодом. В подавляющем большинстве работ, посвященных этой тематике и опубликованных в 2014–2016 гг., использовался не чистый нанопористый селен, а его композиты с углеродными материалами. Основные результаты суммированы в обзоре [70].

Здесь приведем лишь некоторые примеры. В работе [71] изучался элемент на основе системы $\text{Li} - \text{Se}$, в котором селен заключался в упорядоченную мезопористую матрицу. Полученный композит $\text{Se} - \text{C}$ хорошо циклировался: разрядная ёмкость составляла $600 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ при плотности тока $67 \text{ мА} \times \text{г}^{-1}$ в течение 50 циклов. В другой работе [72] был исследован нанокompозит селен-микро-мезопористый углерод, показавший в элементе с литиевым анодом обратимую удельную ёмкость $660 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, в литий-селеновом элементе, в котором в качестве катодного материала использовался композит, состоящий из смеси SeS_x и карбонизированного полиакрилонитрила. При плотности тока $600 \text{ мА} \times \text{г}^{-1}$ сохранилась обратимая ёмкость $780 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ в течение 1200 циклов.

Как известно, в начале XXI века (2004 г.) работающие в Англии российские физики А. Гейм и К. Новоселов экспериментально получили новую разновидность углерода – графен, двумерный материал с совершенно исключительными свойствами [73, 74]. Новый материал быстро нашёл применение, в частности, в системах преобразования энергии. Применению графена в качестве катодного материала в литий-ионных батареях посвящен небольшой обзор Куцинскиса с соавторами [75]. Графен повышает электронную проводимость катодных материалов, благоприятно влияет на электрохимические показатели катодов. Ряд работ последних лет [76–81] посвящён применению графена в селенсодержащих катодных материалах.

Число работ, в которых изучались различные варианты композитов, содержащих селен и используемых в качестве катодного

материала в аккумуляторах на основе системы Li – Se, применяемых при комнатной температуре, очень велико. Они опубликованы в период 2013-2016 г.г. и, вероятно, будут публиковаться и в последующие годы несмотря на уже достигнутые хорошие результаты.

7.5. Среднетемпературный аккумулятор с натриевым анодом и твёрдым электролитом

Пятьдесят лет назад, в 1967 г., появились первые сведения о возможности создания перезаряжаемого источника тока на основе электрохимической системы натрий – сера с применением керамического электролита из β -глинозёма (полиалюмината натрия) [82-88]. Особый интерес к системе был вызван тем, что она обладает высокой теоретической удельной энергией ($760 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$, 350°C , конечный продукт Na_2S_3). Кроме того, активные компоненты – натрий и сера – дешёвы, доступны, их сырьевые ресурсы огромны. Для изготовления твёрдого электролита не нужны какие-либо дефицитные материалы и особо сложные технологии. Применение таких двух высокоактивных веществ, как натрий и сера, существенно облегчается наличием твёрдых электролитов с проводимостью по ионам натрия при относительно невысоких температурах ($320\text{--}360^\circ \text{C}$). Приведём краткие сведения о твёрдых электролитах с проводимостью по ионам натрия.

7.5.1. Твёрдые электролиты с проводимостью по ионам натрия

При рассмотрении термодинамических свойств жидких сплавов натрия с халькогенами неоднократно упоминалось об измерениях ЭДС цепей с применением в качестве твёрдого электролита β - или β'' -глинозёма. Первое упоминание о β -глинозёме, как одной из модификаций в системе алюминий – кислород, относится к 1916 г. Позднее, в начале тридцатых годов прошлого века было показано, что β -глинозём в действительности представляет собой сложный оксид алюминия и натрия и ему была приписана формула $\text{Na}_2\text{O} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$. В дальнейшем стало ясно, что β -глинозём не

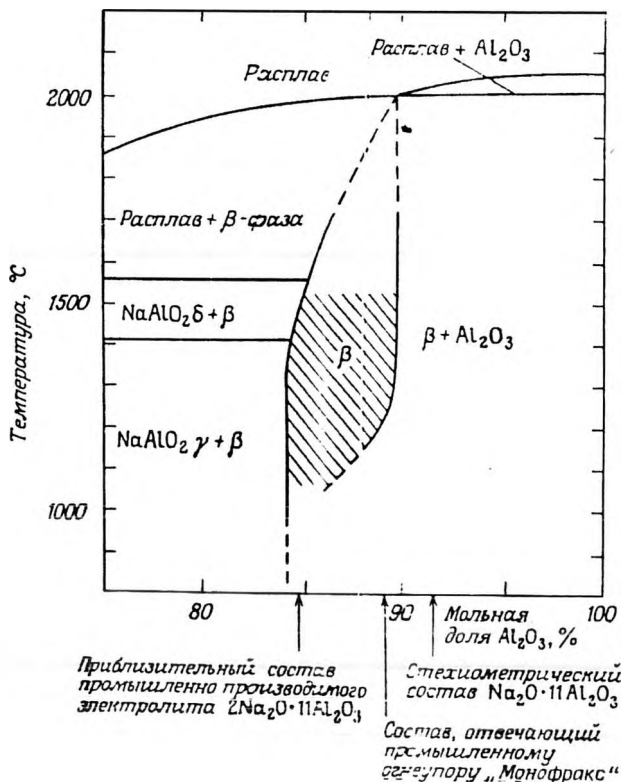


Рис. 7.2. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$.
Заштрихованная область соответствует области сосуществования β - и β' -фаз

является стехиометрическим соединением и для него более подходит формула $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$, причём значение x для легированных материалов лежит в пределах 0.25-0.55 (рис. 7.2).

В 1939-1940 гг. российскими исследователями была отмечена способность кристаллов β -глинозёма к процессам обмена ионов, что непосредственно связано с высокой скоростью перемещения ионов натрия в кристаллической решётке [89, 90]. Однако на высокую электрическую проводимость этого материала, её чисто

ионный характер и связанные с этим широкие возможности применения β -глинозёма в технике и при научных исследованиях было указано только лишь в 1967 г. [91].

Как известно, с середины 60-х годов прошлого века большое внимание уделяется поиску твёрдых электролитов, обладающих высокой степенью разупорядоченности катионной подрешетки и, как следствие, аномально высокой ионной проводимостью, соизмеримой с проводимостью расплавов [92, 93].

Группа оксидов типа β -глинозёма характеризуется структурами, состоящими из чередующихся блоков с плотной упаковкой кислорода и слоев с низкой атомной плотностью, содержащих подвижные катионы Na^+ . В октаэдрических и тетраэдрических пустотах блоков с плотной упаковкой кислорода находятся небольшие катионы Al^{3+} . Объёмное изображение идеализированной элементарной ячейки β -глинозёма приведено на рис. 7.3. Представленная структура соответствует составу $\text{Na}_2\text{O} \times 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ (без отклонений от стехиометрии).

Менее устойчивой является модификация β'' -глинозёма [84, 85], хотя она обладает более высокой электрической проводимостью. На практике для серно-натриевого аккумулятора используются поликристаллические двухфазные смеси β - и β'' -глинозема. Возможно также применение стеклообразных твёрдых электролитов. Проводимость стекол, даже при высоком содержании Na_2O в них, ниже, чем проводимость β -глинозёма, однако приемлемых электрохимических характеристик аккумулятора удастся добиться при изготовлении тонких стеклянных волокон.

В справочнике [7] указывается, что проводимость монокристаллического β - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \times x \text{Al}_2\text{O}_3$, $8 \leq x \leq 11$) при 300°C лежит в пределах от 20 до $33 \text{ См} \times \text{м}^{-1}$. Проводимость поликристаллического β - Al_2O_3 того же состава значительно ниже и лежит в пределах от 3 до $5 \text{ См} \times \text{м}^{-1}$. Проводимость β'' - Al_2O_3 в два – три раза выше. Добавление к β -глинозёму оксидов лития и магния приводит к увеличению проводимости и стабилизации β - Al_2O_3 . По данным [15] применяемые промышленные электролиты имеют электрическую проводимость в пределах от 10 до $28 \text{ См} \times \text{м}^{-1}$ в интервале температур 300 – 350°C .

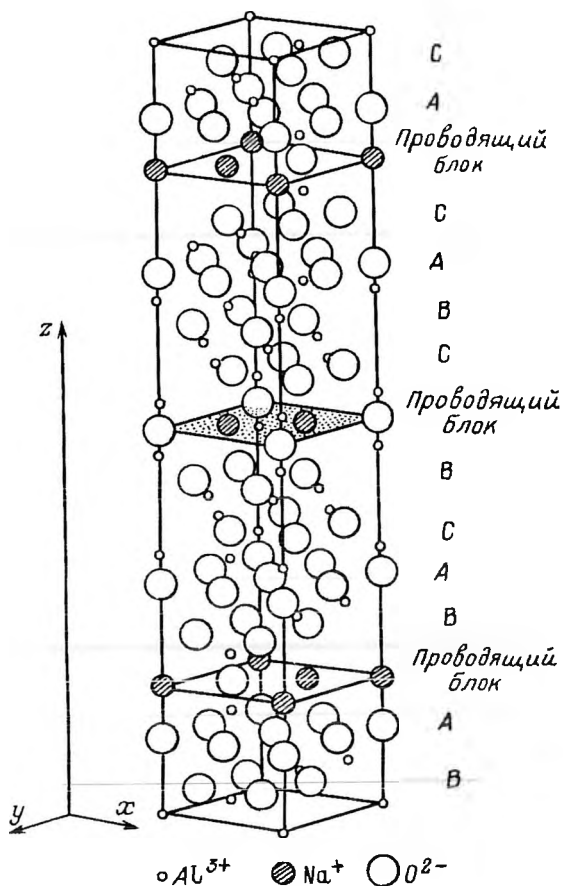


Рис. 7.3. Идеализированная элементарная ячейка β -глинозёма

Весьма подробно структура и электропроводимость β -глинозёма рассмотрены в монографии Садуорса и Тилли [84]. Со ссылками на соответствующие оригинальные исследования ими приводятся следующие значения удельной ионной проводимости β -глинозёмов при 300 °C ($См \times см^{-1}$):

Монокристалл β -глинозёма 0.213

Поликристаллический β -глинозём	0.08
Монокристалл β^2 -глинозёма	1.0
Поликристаллический β^2 -глинозём	0.2-0.4.

Твёрдый электролит для источника тока нельзя изготавливать из β^2 -глинозёма, так как он в заметно большей степени подвержен влиянию влаги, что проявляется в ухудшении механических свойств и проводимости. Поэтому для практического применения предпочтительны двухфазные смеси β - и β^2 -глинозёмов с удельной проводимостью $0.1-0.2 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при 350°C . Добавление MgO или Li_2O благоприятно влияет на электропроводимость и механические свойства твёрдого электролита. В обзоре Зеленина с соавторами [83] приводятся характеристики керамического электролита, изготавливаемого различными зарубежными фирмами в период максимального интереса, к натрий-серному аккумулятору (середина 80-ых гг. прошлого века).

Технология изготовления электролита включает ряд стадий [84, 94]:

- прокаливание при температуре $1200-1400^\circ\text{C}$ смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с карбонатом натрия с добавкой небольшого количества Li_2O (0,7%) или MgO ;
- формирование электролита путем изостатического прессования при 400 МПа, экструзии или электрофоретического осаждения из раствора порошка в органическом растворителе;
- спекание при температуре $1500-1700^\circ\text{C}$ в герметичном сосуде (для предотвращения улетучивания Na_2O), изготовленном обычно из MgO .

7.5.2. Конструкция натрий-серного аккумулятора

Вопросы, связанные с конструированием натрий-серных аккумуляторов и отдельных их деталей, обсуждены в целом ряде работ [82-88], особенно обширна патентная литература [82-84]. Как правило, аккумуляторы с β -глинозёмом в качестве твёрдого электролита имеют трубчатую конструкцию. В большинстве разработок используется система с центральным натриевым электродом (рис.7.4). Натрий помещают в трубку из β -глинозёма (длина – 0.3 м,

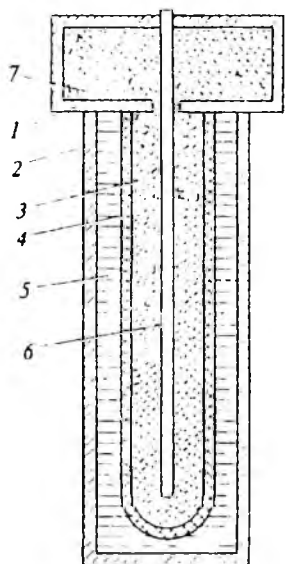


Рис. 7.4. Конструкция натрий-серного аккумулятора с центральным отрицательным натриевым электродом:

- 1 — крышка, 2 — корпус,
- 3 — отрицательный электрод, 4 — электролит,
- 5 — положительный электрод, 6 — токоотвод,
- 7 — резервуар с натрием

внешний диаметр — 33 мм, толщина стенки — 1.8 мм). Сера с коллектором тока из графитового войлока, беспорядочно в нём распределённая, образует катод с внешней стороны трубки твёрдого электролита. Серный катод находится в контейнере из нержавеющей или обычной стали, соответствующим образом обработанной с поверхности. Трубка из β -глинозема скреплена специальным стеклом с кольцом из α -глинозёма, изолирующим электроды друг от друга. В свою очередь кольцо α -глинозёма соединено с внешним контейнером перемычкой, связывающей керамику с металлом. Возможны конструкции, когда сера находится внутри трубки электролита, а натрий вне её, что упрощает решение коррозионных проблем, но менее удобно по ряду других причин [84, 87].

Сера в расплавленном состоянии в коррозионном отношении весьма агрессивна. Приемлемой коррозионной стойкостью в полисульфидных расплавах обладает ряд металлов и сплавов, в частности, молибден, хром, алюминий, некоторые высоколегированные нержавеющие стали. Молибден дорог, труден в

обработке. Хром корродирует медленно, но из-за своих механических свойств не может использоваться в качестве конструкционного материала. Получить полностью лишенные дефектов хромовые покрытия на стали очень сложно.

Алюминий устойчив в расплавленной сере, на поверхности металла образуется тонкий прочный слой Al_2S_3 , его электрохимическое поведение в полисульфидных расплавах подробно изучено в работе [95]. Коррозионная стойкость алюминия в расплавах Na_2S_x

зависит от потенциала электрода. По данным работы [96] образующаяся при выдержке алюминия в расплавленной сере плёнка Al_2S_3 недостаточно устойчива в полисульфидных расплавах.

Кнедлер [97] исследовал механизм коррозии хромоникелевой стали (10% Ni, 16.5 Cr, 2 Mo, 1 Si, 2 Mn, остальное – железо) в полисульфидных расплавах при катодной и анодной поляризации образцов (400-600 °C). Сталь не обладает достаточной коррозионной стойкостью, но может служить основой для подбора более подходящих составов.

Коррозионная стойкость большого числа различных материалов в полисульфидных расплавах изучена в работе [98]. Показано, в частности, что высокой коррозионной стойкостью обладает кобальто-хромовый сплав (в мас.%): Co – 62, Cr – 26, Nb – 6, W – 5, C – 1, однако он не может быть рекомендован из-за высокой стоимости.

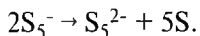
7.5.3. Электрохимические процессы в натрий-серном аккумуляторе

Процессы, протекающие на отрицательном и положительном электродах натрий-серного аккумулятора подробно рассмотрены в разделе 3.2.4. На отрицательном электроде протекает обратимый процесс



Реакция идет с высокой скоростью. Как уже выше отмечалось к нежелательным явлениям относится иногда наблюдаемое неполное смачивание поверхности β -глинозёма натрием. Это может происходить при нарушении температурного режима процесса, а также при наличии некоторых примесей как в твёрдом электролите, так и в натрии [85]. Для нормальной работы натриевого электрода необходимо, чтобы металл (натрий) сохранял контакт со всей поверхностью твёрдого электролита как во время заряда, так и при разряде. Важно также, чтобы межфазная поляризация на поверхности электрода была незначительной [84]. Имеются указания на асимметрию сопротивления фазовой границы натрий – β -глинозём при заряде и разряде, возрастание её сопротивления при длительном циклировании [87].

Гораздо сложнее процессы, протекающие на положительном электроде. В справочном руководстве [7] говорится: «При разряде сера восстанавливается до полисульфидов натрия Na_2S_5 , Na_2S_3 . При заряде происходит электроокисление полисульфидов до серы или полисульфидов с высоким содержанием серы». Процесс на электроде очень сложен, наряду с электрохимическими протекают химические стадии, например



По нашему мнению, сформулированному в работах [86, 88] на основании многочисленных исследований электрохимического поведения различных металлов при их катодной поляризации в полисульфидных расплавах, в катодном процессе принимают участие ионы натрия. Их разряд и взаимодействие с полисульфидным расплавом соответствующего состава следует рассматривать как единый электрохимический акт.

Ещё раз подчеркнем, что расплавленные полисульфиды натрия независимо от соотношения в них натрия и серы, в электрохимическом отношении не отличаются от хлоридных, нитратных, нитритно-нитратных и других ионных расплавов. Поляризация в расплавленных полисульфидах натрия различных металлов, а также сурьмы, теллура протекает совершенно так же, как в других, содержащих ионы натрия расплавах, сульфидная сера не проявляет какой-либо электрохимической активности и может участвовать только в химических реакциях.

7.5.4. Показатели натрий-серного аккумулятора, его преимущества, недостатки и перспективы

Среднетемпературный аккумулятор на основе системы натрий – сера имеет теоретическую удельную энергию в расчёте на активные компоненты $760 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$. Рабочий интервал температур $300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($573\text{--}623 \text{ K}$), напряжение разомкнутой цепи $2,07\text{--}2,08 \text{ В}$. Достигнутая удельная энергия $120\text{--}200 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$ ($190\text{--}300 \text{ кВт} \times \text{ч} \times \text{м}^{-3}$). Нарботка $500\text{--}1000$ циклов [7, 99, 100].

Преимущества:

— относительно высокая удельная энергия, в перспективе до $200\text{--}300 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ для аккумуляторов и $100\text{--}200 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ для аккумуляторных батарей,

— способность разряжаться с большой плотностью тока (до $500 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$),

— большой срок службы,

— герметичность, что облегчает эксплуатацию,

— вероятный большой срок хранения, возможно более 10 лет,

— способность работать в любых климатических условиях, от -100 до $+100^\circ\text{C}$,

— дешевизна и доступность исходных материалов.

Недостатки:

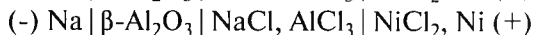
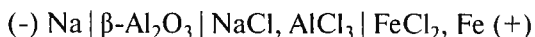
— относительно высокая рабочая температура,

— наличие горюче- и взрывоопасных материалов (жидкие натрий и сера),

— трудности в выборе коррозионностойких материалов,

— сложность изготовления твёрдого электролита и технологии изготовления аккумуляторов.

Первоначально предполагалось, что натрий-серный аккумулятор целесообразно использовать для электромобилей, в дальнейшем основным объектом его применения стали считать стационарные батареи для аккумулирования энергии, выравнивания графика нагрузок. Перечень фирм занимавшихся изготовлением аккумуляторов этой системы по состоянию на начало XXI века содержится в справочнике [7]. В дальнейшем появились аккумуляторы, в которых серный электрод был заменён на металлохлоридный [85, 86, 100–105]:



В этих элементах сера отсутствует, и рассмотрение их не входит в нашу задачу.

Не следует считать, что среднетемпературный аккумулятор на основе системы $\text{Na} - \text{S}$ с β -глинозёмом в настоящее время не пред-

ставляет интереса. В работе [106] с ссылкой на «American Electric Power Website» указывается, что этот аккумулятор остается одним из самых перспективных для сухопутных транспортных средств и хранения энергии в стационарных условиях. В Китае совместно с японской компанией «Tokyo Electric Power Company» (TEPCO) ведутся работы по совершенствованию производства β -глинозёма и модернизации конструкции аккумулятора. Разрабатываются конструкции аккумуляторов различной емкости – от 30 до 650 А×ч. Соответственно разных размеров производятся и трубки (пробирки) из β -глинозёма:

Внешний диаметр, мм	10-60
Длина, мм	100-500
Толщина стенки, мм	1-1.5
Сопротивление при 300 °С, Ом×см	5.

Внешний вид пробирок из β -глинозёма и собранных аккумуляторов приводится на рис. 7.5, а, б, заимствованном из работы [106].

Прогресс, достигнутый в исследованиях натрий-серных аккумуляторов для средних температур (300 °С), новые методы синтеза β - и β'' -глинозёма, других суперионных твёрдых электролитов, например, Na_3PS_4 , отмечаются в большом обзоре Кима с соавторами «Металлические аноды для следующего поколения вторичных

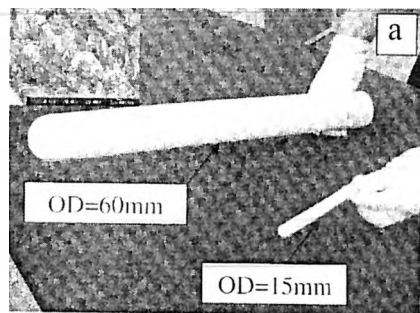


Рис. 7.5.а. Пробирки из β -глинозёма для натрий-серного аккумулятора различных размеров (D – наружный диаметр)

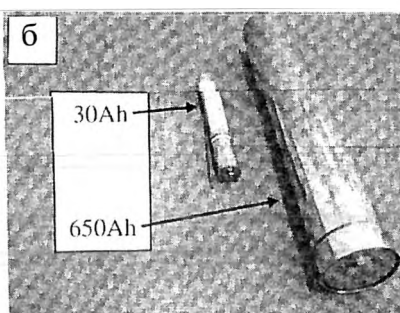


Рис. 7.5.б. Внешний вид натрий-серных аккумуляторов ёмкостью 30 и 650 А×ч по данным работы [106]

батарей» [107]. Исследованиям китайских учёных в оптимизации производства серно-натриевых аккумуляторов различной мощности посвящена работа [108]. Высокотемпературные (по принятой в России терминологии – среднетемпературные) натриевые аккумуляторы, перспективы их широкого распространения в будущем обсуждаются в обзоре испанских авторов [109]. Низкая цена и широкая распространенность натрия в природе, по сравнению с литием, делают перспективными натриевые батареи. Авторы справедливо отмечают, что центральной задачей при этом является подбор твёрдого электролита на неорганической или органической основе, обладающего высокой ионной проводимостью. Это позволит перейти к эксплуатации аккумуляторов при комнатной температуре. Из числа неорганических электролитов отмечаются электролиты типа NASICON. Эта группа электролитов имеет общую формулу $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1.8 \leq x \leq 2.2$). Электролиты этого типа имеют неплохую стойкость по отношению к жидкому натрию и могут составить конкуренцию β -глинозёму при разработке натрий-серных аккумуляторов. Известны электролиты достаточно давно, впервые исследованы Хонгом [110], в дальнейшем NASICON изучался в большом числе исследований, в том числе в работах российских авторов [111–113]. Подробные сведения об этом материале содержатся в монографиях [85, 93]. Материал принадлежит к числу суперионных проводников, его электрическая проводимость оценивается в $0.2 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при 327°C (600 K). Синтез твёрдого электролита описан, в частности, в работе Букун с соавторами [113].

Из числа полимерных электролитов в работе [109] обсуждается поли(этиленоксид), тоже очень пригодный для твердофазных батарей.

7.6. Исследования аккумуляторов на основе системы натрий – сера для комнатной температуры

Работы, в которых описываются различные варианты конструкций аккумуляторов на основе системы $\text{Na} - \text{S}$ для комнатной температуры (room temperature sodium – sulfur, сокращенный

вариант «RTNa-S») начали публиковаться с 2006 г., постепенно увеличиваясь в числе. К числу первых исследований в этой области относится работа Парка с соавторами [114]. В ней описан полностью твёрдофазный натрий-серный аккумулятор для комнатной температуры с использованием полимерного соединения поливинилидене-фторид-гексафторпропена в качестве электролита (PVDF). Составными частями аккумулятора являются содержащий серу композит в качестве положительного электрода, металлический натрий (отрицательный электрод) и PVDF в виде гелевого полимерного электролита с пластификатором NaCF_3SO_3 . При 25 °C проводимость электролита составляет $5.1 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. На кривой для первого разряда имеются два плато при потенциалах 2.27 и 1.73 В соответственно. Первоначальная разрядная ёмкость составляет $489 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ (в расчёте на массу серы) при комнатной температуре, что сопоставимо с разрядной ёмкостью среднетемпературной батареи на основе системы натрий — сера. В дальнейшем разрядная ёмкость RTNa-S сильно падает и после двадцати циклов составляет всего $40 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$. В переносе тока участвуют только ионы натрия.

В другой работе Парка с соавторами [115] в полностью твёрдом натрий-серном аккумуляторе при температуре значительно выше комнатной (90 °C) в качестве электролита использовался полимер поли(этилен оксид) (PEO). Во время первого разряда на кривой имелись два плато: при 2.27 и 1.76 В. Ёмкость при первом разряде составляла при 90 °C $505 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ в расчёте на массу серы. В ходе заряд-разрядных циклов величина ёмкости значительно снижалась и после двадцати циклов составляла $166 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$. Тем не менее, эта величина заметно выше, чем полученная в предыдущей работе с другим полимером при комнатной температуре [114].

В работе Ванга с соавторами [116] натрий-серный аккумулятор для использования при комнатной температуре включал металлический натрий (анод), жидкий электролит и твёрдый композит на основе серы (катод). Электролит представлял собой раствор NaClO_4 (до 1 М) в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната в отношении 2:1 (по массе). Катодный композит содержал серу, ацетиленовую сажу, политетрафторэтилен. Удельная ёмкость в первом разрядном

цикле составила $655 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и оставалась около $500 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (до 18 цикла).

В работе [117] сообщается об изготовлении натрий-серного аккумулятора, пригодного для работы при комнатной температуре, на основе системы $\text{Na} - \text{FeS}_2$. Приготовление катодного композита из порошкообразного дисульфида железа, ацетиленовой сажи, добавок органических компонентов подробно описано. Электролитом служил 1М раствор NaCF_3SO_3 в смеси органических растворителей. Первоначальная удельная ёмкость составила всего $447 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (в расчёте на FeS_2), однако после 50 циклов она составила всего $70 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 7.6). Авторы делают заключение, что элемент на основе системы $\text{Na} - \text{FeS}_2$ отличается низкой ценой, может быть использован при комнатной температуре либо как перезаряжаемый источник тока, либо как первичный гальванический элемент с высокой удельной ёмкостью.

При комнатной температуре испытывался полностью твёрдый натрий-серный элемент с гелевым электролитом на основе

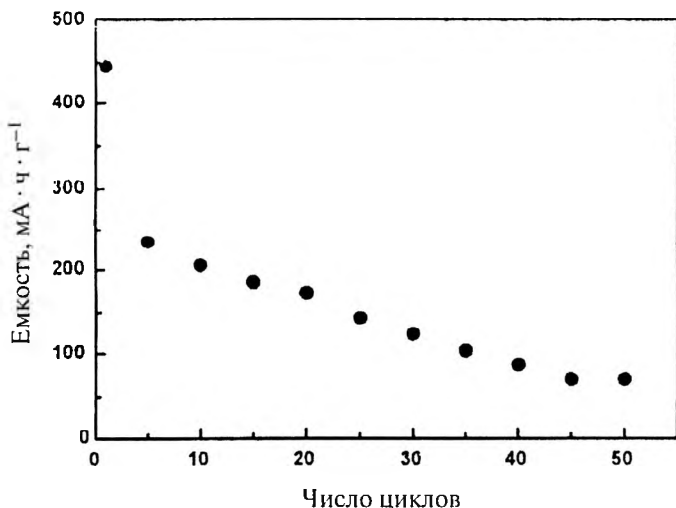


Рис. 7.6. Зависимость разрядной ёмкости элемента $\text{Na} - \text{FeS}_2$ с апротонным электролитом при комнатной температуре от числа зарядно-разрядных циклов по данным работы [117]

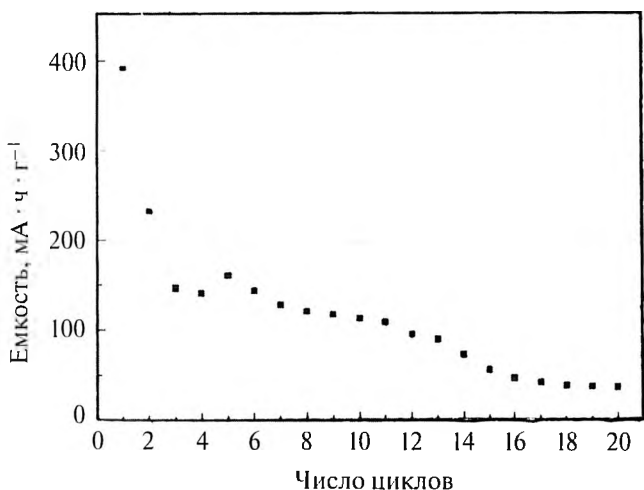


Рис. 7.7. Зависимость разрядной ёмкости полностью твёрдофазного натрий-серного элемента от числа зарядно-разрядных циклов по данным работы [118]

полимера — поливинилиден фторид — гексафторпропен с солью NaCF_3SO_3 [118]. При первом разряде, несмотря на относительно высокую плотность тока ($0.228 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$), разрядная ёмкость составила $392 \text{ mA} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$. При циклировании разрядная ёмкость плавно уменьшается и после 20 циклов составляет $30 \text{ mA} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ (рис. 7.7).

В работе [119] рассмотрен механизм реакции разряда натрий-серного аккумулятора при комнатной температуре с жидким электролитом на основе сложного органического соединения (тетраэтиленгликоль диметил эфира, TEGDME). На первой разрядной кривой можно выделить два участка: наклонная кривая и плато при 1.66 В относительно натриевого электрода. Первая разрядная ёмкость составляет $538 \text{ mA} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ (в расчёте на серу) и после 100 разрядно-зарядных циклов становится равной $240 \text{ mA} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$. Элементарная сера катода образует полисульфиды Na_2S_2 и Na_2S_3 . Второй из полисульфидов означает конец разряда. В дальнейшем при полном заряде полисульфиды не полностью восстанавлива-

ются до элементарной серы. В сумме разрядно-зарядных процессов механизм их можно представить следующим образом:

разряд: $2\text{Na} + n\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_n$ ($4 > n \geq 2$)

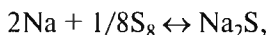
заряд: Na_2S_n ($4 > n \geq 2$) $\rightarrow x(2\text{Na} + n\text{S}) + (1 - x)\text{Na}_2\text{S}_n$ ($5 > n > 2$).

Кумар с соавторами [120] предложили новый сложный гелевый электролит для натрий-серного аккумулятора, изучались его структура и проводимость. Наблюдаемая высшая ионная проводимость электролита составляла $4.1 \times 10^{-3} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и при введении в электролит нанодисперсного SiO_2 (3 мас.%). Зависимость ионной проводимости от температуры изучалась в пределах от 40 до 70 °C. Максимальная величина числа переноса натрия равна 0.52 при наличии 15 мас.% дисперсного SiO_2 в электролите. Физические и электрохимические исследования показали совместимость предлагаемого гелевого электролита с электродными материалами натрий-серного аккумулятора.

Уже первые исследования показывают, что натрий-серные аккумуляторы, предназначенные для работы при комнатных температурах, независимо от деталей конструкции и агрегатного состояния электролита, имеют начальную удельную ёмкость значительно ниже теоретических значений, а, главное, сравнительно быстро величина исходной ёмкости уменьшается иногда в несколько раз. Тем не менее активные исследования в этой области продолжались, в период с 2013 по 2016 гг. опубликован целый ряд разнообразных исследований [121-134].

В работе [121] предлагается использовать одноразмерный композит из волокна сера — углерод для полностью твёрдых перезаряжаемых ХИТ на основе системы $\text{Na} - \text{S}$ при комнатной температуре.

Венцель с соавторами [122] рассмотрели термодинамику химических процессов, протекающих в натрий-серном аккумуляторе при комнатной температуре в двух случаях: при наличии только жидкого электролита и при наличии жидкого и твёрдого (β'' -глинозём) электролитов. Протекающая полностью в элементе $\text{Na} - \text{S}$ реакция должна быть записана следующим образом:



т.е. она включает растворение натрия на отрицательном электроде (аноде) и образование Na_2S на положительном электроде (катоде). По приводимым в работе [122] данным при комнатной температуре для реакции образования Na_2S из чистых компонентов в стандартном состоянии $\Delta G^\circ = -357.8 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$, что соответствует ЭДС 1.85 В.

Теоретическая удельная ёмкость, рассчитанная на 1 г Na_2S , будет $686.8 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, теоретическая удельная энергия соответственно равна $1273.5 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$. Молярный объём Na_2S составляет 42.05 см^3 . Соответственно удельная энергия, отнесённая к 1 дм³ будет $2363.5 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{дм}^{-3}$. Реально достигаемые показатели без каких-либо усовершенствований в конструкции элемента оказываются значительно ниже.

В работе [123] также рассматривается механизм зарядно-разрядных процессов в натрий-серном аккумуляторе при комнатной температуре. Авторами предлагается установить промежуточный слой на основе наноструктурированного углерода между серным катодом и сепаратором рис. 7.8. Промежуточный слой может локализовать растворившиеся в электролите полисульфиды и предотвратить их миграцию к натриевому аноду. Электрохимические и спектроскопические исследования, а также термодинамический анализ зарядно-разрядных процессов в элементе натрий – сера показали всю сложность протекающих процессов. Образуются полисульфиды как с длинной Na_2S_n , $4 \leq n \leq 8$, так и с короткой Na_2S_n , $1 \leq n \leq 4$ цепями. В работе [123] показано, что элемент Na – S может обеспечивать удельную ёмкость $400 \text{ А} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$ и удельную энергию $720 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$ (в расчёте на серный катод) более 20 циклов. Рассмотрение работы натрий-серного аккумулятора теми же авторами продолжено в последующих статьях [124–129].

Подробное комплексное исследование выполнено в работе [124], главное внимание было уделено образованию растворимых полисульфидов с «длинной цепочкой» (Na_2S_n , $4 \leq n \leq 8$). Катод изготавливался из порошковой серы, которую получали химическим путём:

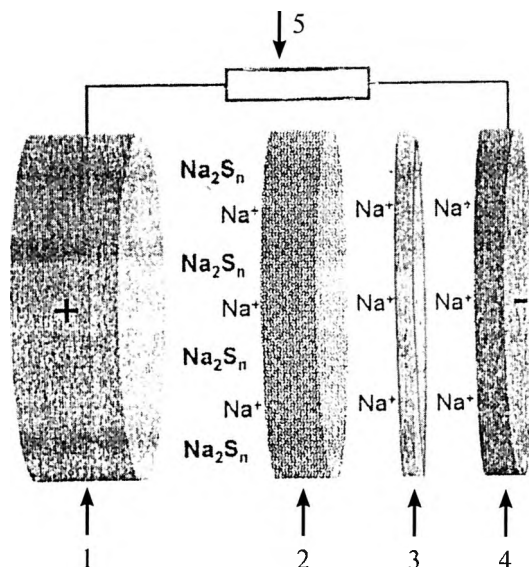
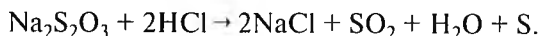
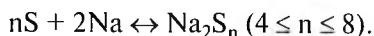


Рис. 7.8. Схема натрий-серного аккумулятора с промежуточным слоем и твёрдым электролитом по данным работы [123]:
 1 – серный катод, 2 – промежуточный слой (наноструктурированный углерод), 3 – сепаратор (твёрдый электролит), 4 – натриевый анод, 5 – заряд/нагрузка



В состав катода, кроме порошка серы (60 мас.%) входил порошок углерода (30 мас.%) и поливинилиденфторид (10 мас.%) в качестве связующегося вещества. Для получения готового композита нужной формы смесь сушили под вакуумом при температуре 50 °C 24 часа. Электролитом служил раствор 1.5 М NaClO_4 и 0.3 М NaNO_3 в органическом растворителе. Анод натриевый. Сепаратором служило стеклянное волокно. При исследовании применялись электрохимический метод и метод электронной сканирующей спектроскопии. Суммарный процесс авторы представляют в следующем виде:



Отмечается [124] стабильно высокая энергия ($450 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$) и низкая стоимость энергии, исходя из цен на материалы анода и катода.

В работах [128, 129] в натрий-серных аккумуляторах для комнатной температуры были применены мембраны из нафiona — инертного материала, устойчивого к химическим взаимодействиям, термически стойкого до 100°C , механически прочного. Нафion известен ещё с 70-ых гг. прошлого века, представляет собой полимерный электролит, содержащий фторуглеродные цепочки, оканчивающиеся сульфонными группами. В работе [130] описан полностью твёрдый натрий-серный элемент для комнатной температуры, в котором использовались в качестве катода композит, содержащий 50 мас.% серы и твёрдый электролит, содержащий фосфор и серу. Отмечается возможность достижения удельной ёмкости $1500 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$ при силе тока $0.13 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ (25°C). Сепараторы на основе нафiona и пористого пропилена для элементов натрий — сера изучались в работе Бауера с соавторами [131].

В работе [132] сопоставлены основные эксплуатационные показатели, достигнутые для аккумуляторов на основе системы натрий — сера при температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$ и при комнатной температуре.

В большом обзоре Адельхельма с соавторами [133] «От лития к натрию: химия элементов натрий — воздух и натрий — сера при комнатной температуре» даётся сравнительный анализ пригодных для комнатной температуры элементов $\text{Li} - \text{S}_8$, $\text{Li} - \text{O}_2$, $\text{Na} - \text{S}_8$ и $\text{Na} - \text{O}_2$.

В работе [134] описана конструкция натрий-серного аккумулятора для комнатной температуры, позволившая получить высокие энергетические характеристики. В качестве сепаратора служил β "-глинозём, растворитель был наиболее распространенный (тетраэтил гликоль диметилэфир, TEGDME). При изготовлении композита сера — углерод использовался углеродный материал с особо высокой пористостью. В результате этих мер была достигнута разрядная ёмкость при первом разряде $855 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, после 104 циклов разрядная ёмкость составляла $521 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$.

7.7. Исследования аккумуляторов на основе системы натрия – селен

Уже упоминавшаяся в предыдущей главе работа Абоумирани с соавторами [68], опубликованная в 2012 г. и имевшая в переводе на русский язык название: «Новый класс литиевых и натриевых перезаряжаемых батарей с селеном или системой селен – сера в качестве положительного электрода», привела в последующие годы (2013–2016) к появлению довольно многочисленных исследований ХИТ с катодом на основе селена или композита селен – сера. Ряд изученных катодных материалов в равной степени подходит для аккумуляторов как с литиевым, так и с натриевым анодом, а также для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. В предыдущей главе эти работы только упоминались, рассмотрим катодные материалы подробнее.

В работе Луо с соавторами [135] описан композит, состоящий из селена и мезопористого углерода, пригодный для перезаряжаемых ХИТ в качестве катодного материала, обеспечивающего высокую зарядную ёмкость. Пропитанный селеном композит синтезировали путём внедрения жидкого селена в мезопористый углерод при 600 °С под вакуумом. Структурированные в виде Se_8 молекулы селена проникали в поры углерода, который представлял собой матрицу, обладающую электронной проводимостью. Электролит изготавливался путём растворения соли натрия в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната. В Na-ионных аккумуляторах с таким катодным материалом достигалась обратимая ёмкость $485 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, и она удерживалась на уровне $340 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ после 380 циклов.

В другой работе Луо с соавторами [136] катод высокой ёмкости для Na-ионной батареи также представлял собой композит селен – углерод, но он готовился путём непосредственной карбонизации селена разложением под вакуумом углеродсодержащих органических соединений сложного состава. Электролитом служил 1 М раствор NaClO_4 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (объемное соотношение 1:1).

В работе Зенга с соавторами [137] описан гибкий одномерный углерод-селеновый композит с нановолокном, обеспечивающий весьма высокие электрохимические показатели. Композит готовился при 600 °С смешением селенового порошка с нановолокнами полиакрилонитрила. Молекулы селена химически связываются и капсулируются композитом. Электролитом служил 1 М раствор NaClO_4 в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната. Потенциал положительного электрода измерялся по отношению к металлическому натрию. В натриевой батарее обратимая ёмкость составляла $410 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ после 240 циклов при силе тока $0.5 \text{ А} \times \text{г}^{-1}$. Поверхность плёнки мезопористая.

7.8. Применение теллура и его соединений в химических источниках тока с участием лития или натрия

7.8.1. Химические источники тока с расплавленным электролитом

Ещё в конце шестидесятых годов прошлого века в поисках систем, реализация которых в ХИТ позволит получить высокие значения удельной энергии, в Аргоннской национальной лаборатории (США) рассматривалась система литий – теллур [44, 47, 138, 139]. Электролитом служила расплавленная смесь $\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiI}$ (т.пл. 341 °С). При температуре эксплуатации (470-480 °С) анод, катод и электролит находились в жидком состоянии. Для обеспечения устойчивой работы источника тока в любом положении электролит либо помещают в пористую матрицу, либо придают ему консистенцию пасты. Пастообразный электролит готовят путем смешения соответствующих количеств электролита и инертного наполнителя (40-60 мас.% электролита, остальное – наполнитель). Затем смесь нагревается и прессуется. Наиболее перспективные наполнители – LiAlO_2 , MgO , Y_2O_3 . Аккумулятор на основе системы $\text{Li} - \text{Te}$ имеет при 480 °С ЭДС разомкнутой цепи 1.85 В. Расчёты показывают, что аккумулятор может реально иметь удельную энергию до $180 \text{ Вт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$.

Корпус аккумулятора Li – Te может быть изготовлен из чистого железа, в анодном отделении коллекторы изготавливаются из пористого железа. В катодном отделении токоподводы из проволоки тоже из железа. Разрядная плотность тока может быть очень высокой, до $5 \text{ А} \times \text{см}^{-2}$. Ориентировочная длительность работы – 100 часов. Катодный сплав полностью разряженного аккумулятора содержит 60 мол.% лития. Наиболее подробные сведения о конструкции и результатах испытаний аккумулятора на основе системы Li – Te имеются в работе [139].

В недавно опубликованном большом обзоре «Жидкие металлические батареи: прошлое, настоящее и будущее» к числу перспективных систем будущего относятся перезаряжаемые ХИТ на основе систем Li – Te и Na – Te [140]. В частности, для аккумулятора на основе системы Li – Te приводится полный набор характеристик, полученный в своё время в Аргоннской национальной лаборатории:

Электролит	LiF – LiCl – LiI,
Температура эксплуатации	480 °С,
Площадь электрода	10 см ² ,
Разрядный ток	20 А,
Межэлектродное расстояние	0.5 см,
Теоретическая ёмкость	155 А×ч,
Разрядная ёмкость	125 А×ч,
Кулонометрическая эффективность	90%,
Напряжение разомкнутой цепи	1.7-1.8 В,
Напряжение при разряде	1.3 В,
Продолжительность работы	300 ч.

7.8.2. Применение теллура и его соединений в перезаряжаемых химических источниках тока при комнатной температуре

Как уже нами отмечалось, в конце XX века в связи с появлением литий-ионных аккумуляторов интерес ко всем другим электрохимическим системам, включая системы литий – теллур

и натрий — теллур, снизился, однако возник снова уже в начале XXI века. Возобновились поиски систем с высокими энергетическими характеристиками.

После получившей широкую известность работы Идоты с соавторами, впервые сообщивших о высокоёмких анодных материалах для литий-ионных аккумуляторов [141], начались поиски сплавов, которые могли бы заменить углеродный анод или образовать с углеродом тот или иной композит. В работе [142] в качестве анодного материала использовался теллурид висмута Bi_2Te_3 в смеси с графитом. При интеркаляции лития образовывались соединения Li_2Te и Li_3Bi . При комнатной температуре обратимая ёмкость составляла $510 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$. В 2013-2016 гг. появился целый ряд работ с разнообразным применением теллура и его соединений в перезаряжаемых ХИТ.

В большом обзоре Нитты с соавторами [143] «Материалы для Li-ионных батарей: настоящее и будущее» специальный раздел посвящен применению селена и теллура в качестве катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах, принимая во внимание высокие значения их теоретической удельной энергии, отнесённой к единице объёма. Для теллура эта величина составляет $1280 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{см}^{-3}$. Теллур также имеет относительно низкую температуру плавления. Это позволяет сравнительно простыми способами изготавливать его композиты с пористым углеродом.

Лиу с соавторами [144] изучили электрохимическое поведение композита, образованного теллуrom и пористым углеродом (весовое соотношение 1:1) в неводном растворе: 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат (объёмное соотношение 1:1). Снимались вольтамперограммы при скорости наложения потенциала $0.1 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$ в интервале 0.8-2.5 В относительно литиевого электрода. Композит $\text{Te} - \text{C}$ может быть использован как электродный материал для литий-ионного аккумулятора, позволяющий достичь хороших показателей в стандартном (коммерциализированном) электролите.

В работе [145] описан нанокompозит $\text{Te} - \text{C}$, пригодный для нового типа батарей на основе системы $\text{Li} - \text{Te}$, обладающих вы-



Рис. 7.9. Схема получения нанокompозита Te-C путём восстановления оксида теллура(IV) углеродом по данным работы [145]

сокими энергетическими показателями. Батареи можно использовать для электронных приборов длительного действия и для гибридных сухопутных транспортных средств. Новая перезаряжаемая батарея включает литиевый анод и нанокompозитный катод, содержащий теллур и углерод. ЭДС разомкнутой цепи около 1.7 В. Нанокристаллический композит получали восстановлением TeO_2 углеродом в соответствии со схемой, приведённой на рис. 7.9.

В течение разряда и заряда протекают следующие процессы:

разряд: Te , гексагональный $\rightarrow \text{Li}_2\text{Te}$, кубический,
 заряд: Li_2Te , кубический $\rightarrow \text{Te}$, гексагональный.

Как уже нами отмечалось, относительно более высокая цена лития по сравнению с натрием и ограниченность запасов лития в природе в определенной степени стимулировали развитие Na-ионных аккумуляторов. В работе Гупты с соавторами [146] предлагается ряд новых катодных материалов для Na-ионных аккумуляторов, все они содержат в своём составе теллур: $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$, $\text{Na}_{1.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Разрядно-зарядные кривые для первого из перечисленных соединений характеризуются двумя плато: при 3.6 и 4.4 В относительно натриевого электрода. Процесс интеркаляции и деинтеркаляции натрия в это соединение хорошо обратим и циклирование осуществляется с высокой скоростью в интервале потенциалов между 4.35 и 3.0 В. Два других соединения менее пригодны для процессов интеркаляции и де-

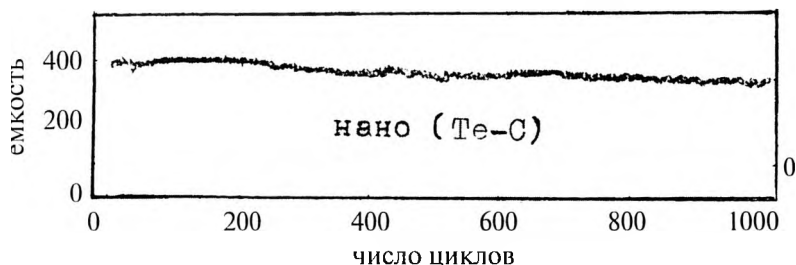


Рис. 7.10. Зависимость разрядной ёмкости элемента с анодом из наноструктурированного композита Te-C и с катодом на основе системы натрий — никель — марганец — кислород от числа зарядно-разрядных циклов по данным работы [147] (ёмкость $\text{мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$)

интеркаляции. Участие теллура в электродных реакциях в работе [146] не обсуждается.

В работе [147] описаны нанотеллуrowые аноды высокой ёмкости, заключённые в микропористый углерод для натрий-ионных аккумуляторов с длительным сроком службы. Наноструктурированные аноды имеют потенциал 1.05-1.35 В относительно натриевого электрода, исключая образование дендритов натрия при работе, имеют обратимую ёмкость $410 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$. Аноды допускают длительное стабильное циклирование с сохранением 90% ёмкости за 1000 циклов (рис. 7.10). В качестве катодного материала можно применять $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$.

7.9. Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом

ХИТ с реакционно формирующимся электролитом основаны на эффекте, возникающем при приведении в непосредственный контакт поверхностей электродов из двух химических элементов с сильно различающимися электроотрицательностями в конденсированном — жидком или твёрдом — состояниях. В результате контакта образуется плёнка соединения, включающего оба компонента и обладающая, как правило, ионной проводимостью.

Принципиально образующаяся система представляет собой ХИТ, она не требует дополнительного введения электролита. Впервые это явление наблюдал Тазетдинов [148], в дальнейшем теоретические основы образования таких ХИТ и некоторые экспериментальные результаты изложены в монографии [149]. Наиболее интересные результаты, близкие к равновесным термодинамическим значениям ЭДС, получены в системах $\text{Li} - \text{Te}$ и $\text{Na} - \text{Te}$.

Элемент литий – теллур. Ниже точки плавления лития все вещества – Li , Li_2Te , LiTe_3 , Te – твёрдые и взаимно не растворимы друг в друге. Элемент в таком состоянии может храниться неограниченно долго. В качестве источника тока он может рассматриваться только после расплавления лития. В диапазоне $180\text{--}427\text{ }^\circ\text{C}$ в таком элементе будут составлять электролит два соединения – Li_2Te и LiTe_3 , оба в твёрдом состоянии. Расплавленная зона существует только в аноде. Элемент $\text{Li} - \text{Te}$ в указанном выше диапазоне можно рассматривать только как импульсный источник тока. Наибольший практический интерес представляет область температур выше точки плавления соединения LiTe_3 $460\text{ }^\circ\text{C}$, когда остаётся один твёрдый электролит Li_2Te . Верхний предел рабочей температуры элемента ограничен либо испарением теллура, либо коррозионной стойкостью материалов конструкции.

Элемент натрий – теллур. Элемент может храниться в бесточковом состоянии при температуре ниже точки плавления натрия ($97.8\text{ }^\circ\text{C}$). Однако твёрдые интерметаллиды Na_2Te , NaTe , NaTe_3 , существующие при этом, обладают некоторой долей электронной проводимости, поэтому срок хранения ограничен. В диапазоне от 97.6 до $319\text{ }^\circ\text{C}$ все три соединения остаются твёрдыми, расплавленный только анод (натрий). Элемент может быть использован с высокой плотностью тока.

С точки зрения практики наиболее интересной является область температур выше точки плавления теллура, когда твёрдым электролитом является только соединение Na_2Te . Важным, однако, является характер проводимости соединения Na_2Te .

Принципиальная схема элемента. На рис. 7.11 приведена схема элемента, который применялся при изучении систем щелочной

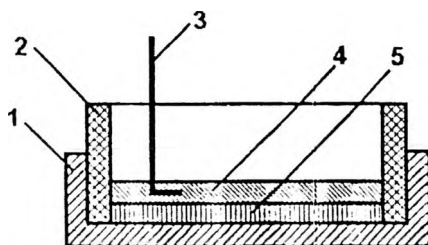


Рис. 7.11. Принципиальная схема элемента с реакционно формирующимся электролитом на основе системы натрий – теллур: 1 – корпус из нержавеющей стали, 2 – втулка из алюминитрида бора для разделения катодного и анодного материалов, 3 – анодный токосъёмник, 4 – анод (натрий), 5 – катод (теллур)

металл – теллур. Корпус 1 из нержавеющей стали является одновременно токосъёмником катода. Втулка 2 из алюминитрида бора служила для разделения катодного и анодного материалов. Напряжение с анода снималось токосъёмником 3. Для предотвращения конвективного перемешивания жидких электродных материалов они помещались в систему вертикальных капилляров диаметром 0.5-1.0 мм. Для их изготовления наиболее подходящим материалом был алюминитрид бора. Катодные 5 и анодные материалы в капиллярах разделяются тонким слоем, который первоначально может составлять несколько десятков или сотен нанометров. Такой слой предотвращает химическое взаимодействие между компонентами, позволяя получать огромные значения начальной плотности тока – десятков ампер на квадратный сантиметр, что на несколько порядков больше, чем у обычных ХИТ. Изложенные в монографии идеи, модельные расчёты направлены на создание резервных очень мощных ХИТ кратковременного действия, однако пока математические модели процессов не подтверждены достаточным экспериментальным материалом, конструкторскими разработками.

Список литературы к главе 7

- 1 Скундин А.М., Воронков Г.Я. Химические источники тока: 210 лет. М.: Поколение, 2010. 352 с.
- 2 Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- 3 Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. М.: Высш. школа, 1990. 240 с.
- 4 Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. Красноярск: Изд-во Красноярского ун-та, 1983. 247 с.
- 5 Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
- 6 Таганова А.А., Бубнов Ю.И. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Способы и устройства заряда: Справочник. СПб.: Химиздат, 2002. 176 с.
- 7 Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина и А.М. Скундина. М.: Изд-во Моск. энергетич. ин-та (МЭИ), 2003. 740 с.
- 8 Нижниковский Е.А. Химические источники автономного электропитания радиоэлектронной аппаратуры. М.: Изд-во Моск. энергетич. ин-та (МЭИ), 2004. 228 с.
- 9 Промышленное применение аккумуляторных батарей. От автомобилей до авиакосмической промышленности и накопителей энергии / Под ред. М. Бруссилы и Дж. Пистойля. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2011. 784 с.
- 10 Русин А.И., Бубнов Ю.И., Константинов Е.В. Литиевые источники тока. СПб.: ИД «Петрополис», 2015. 92 с.
- 11 Lithium Batteries. New Materials, Developments and Perspectives / Ed. G. Pistoia. Amsterdam, London, New York: Tokyo: Elsevier, 1994. 482 с.
- 12 Lithium Batteries: Science and Technology / Ed. G.-A. Nazri, G. Pistoia. Boston: Kluwer Acad. Publ., 2004.
- 13 Song M.-K., Park S., Alamgir F.M. et al. // Mater. Sci. Eng. R. 2011. V. 72. P. 203-252.
- 14 Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 342-349.
- 15 Брылев О.А., Шляхтин О.А., Третьяков Ю.Д. // Материаловедение. 1999. № 7. С. 25-31.
- 16 Львов А.Л. // Соросовский образоват. журн. 2001. Т. 7, № 3. С. 45-51.
- 17 Скундин А.М., Нижниковский Е.А. // Электронные компоненты. 2001. № 3. С. 27-31.

- 18 Коровин Н.В. // Электрохим. энергетика. 2003. Т. 3, № 4. С. 163-148.
- 19 Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. // Научно-техн. ведомости СПбГПУ. 2016. № 1(238). С. 65-79.
- 20 Вашман А.А., Петров К.И. Функциональные неорганические соединения лития. М.: Энергоатомиздат, 1996. 208 с.
- 21 Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1993. 217с.
- 22 Зингель З.М., Тимофеев Н.В., Кедринский И.А. Неводные электролиты для литиевых источников тока. Красноярск: Изд-во СибГТУ, 2001. 123 с.
- 23 Кукоз Ф.И., Труш Ф.Ф., Кондратенков В.И. Тепловые химические источники тока. Ростов на Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1989. 208 с.
- 24 Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. V. 183. P. 388-398.
- 25 Денискин А.Г. // Автономная энергетика. 2014. № 32. С. 46-51.
- 26 Морачевский А.Г., Демидов А.И. // Ж. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 4. С. 513-533.
- 27 Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 4. С. 529-546.
- 28 Тиунов В.С., Мамаев В.И., Хранилов Ю.П., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 3. С. 690-692.
- 29 Тиунов В.С., Морачевский А.Г., Демидов А.И. // Ж. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 5. С. 1170-1171.
- 30 Тиунов В.С. Исследование термодинамических свойств и электрохимического поведения сплавов систем Li – Mg, Li – Al, Li – Mg – Al в расплавленной эвтектической смеси LiCl – KCl: Автореф. канд. дис. Л., 1980. 21 с.
- 31 Тиунов В.С., Морачевский А.Г., Демидов А.И. // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 11. С. 2591-2593.
- 32 Тиунов В.С., Мамаев В.И., Хранилов Ю.П., Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 3. С. 583-586.
- 33 Иванов А.С., Волгин М.А. // Расплавы, 1992. № 2. С. 3-10.
- 34 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.
- 35 Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 10. С. 1236-1247.
- 36 Scrosati B., Garche J. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 2419-2430.
- 37 Zhang W.-J. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 13-24.
- 38 Колосницын В.С., Карасева Е.В., Кузьмина Е.В. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. Краснодар, 2012. С. 82-83.

- 39 Yin Y.-X., Xin S., Guo Y.-G., Wan L.-J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Bd. 52. S. 13186-13200.
- 40 Lin Z., Liang C. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 936-958.
- 41 Rosenman A., Markevich E., Salitra G. // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. 1500212. P. 1-21.
- 42 Seh Z.W., Sun Y., Zhang Q., Cui Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 5605-5634.
- 43 Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002. 266 с.
- 44 Cairns E.J., Shimotake H. // *Science.* 1969. V. 164. № 3885. P. 1347-1355.
- 45 Cairns E.J., Steunenberg R.K. // *Progr. High. Temper. Phys. Chem.* 1973. V. 5. P. 63-124.
- 46 Mathur P.B., Ayyar R.G. // *J. Sci. Ind. Res.* 1976. V. 35, № 8. P. 512-518.
- 47 Демидов А.И., Морачевский А.Г. // Физико-химические исследования в технологических процессах: Межвуз. сб. Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1977. С. 46-57.
- 48 Колосницын В.С., Карасева Е.В. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Междунар. конф. Уфа: Изд-во «Реактив», 2006. С. 256-263.
- 49 Ji X., Lee K.T., Nasar L.F. // *Nature materials.* 2009. V. 8. P. 500-506.
- 50 Карасева Е.В., Колосницын В.С., Кузьмина Е.В. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. VIII Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2011. С. 204-208.
- 51 Evers S., Nazar L.F. // *Accounts Chem. Research.* 2013. V. 46, № 5. P. 1135-1143.
- 52 Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tasranson J.-M. // *Nature materials.* 2012. V. 11. P. 19-29.
- 53 Rao M., Li W., Cairns E.J. // *Electrochem. Commun.* 2012. V. 17. P. 1-5.
- 54 Cheon S.E., Ko K.S., Cho J.H. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A796-A799.
- 55 Cheon S.E., Ko K.S., Cho J.H. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A800-805.
- 56 Mikhaylik Y.V., Akridge J.R. // *H. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A 1969-A1976.
- 57 Song M.K., Cairns E.J., Zhang Y.G. // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 2186-2204.
- 58 Wang W.K., Yu Z.B., Yuan K.G. et al. // *Progr. Chem.* 2011. V. 23. P. 540.

- 59 Nagao M., Imade Y., Narisawa H. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 222. P. 237-242.
- 60 Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 11. С. 1255-1276.
- 61 Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г., Богданова Л.М. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 4. С. 377-396.
- 62 Kim J.G., Son B., Mukherjee S. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 282. P. 229-232.
- 63 Nagata H., Chikusa Y. // J. Power Sources. 2014. V. 264. P. 206-210.
- 64 Unemoto A., Yasaki S., Nogami G. et al. // Ahhl. Phys. Lett. 2014. V. 105, № 8. P. 83901.
- 65 Park J.-W., Ueno K., Tachikawa N. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 20531-20541.
- 66 Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Колобова Е.А. // Ж. аналитич. химии. 2016. Т. 71, № 2. С. 147-158.
- 67 Suo L., Hu Y.-S., Li H. et al. // Nature Communc. 2013. V. 4. P. 1481.
- 68 Abouimrane A., Dambournet D., Chapman et al. // J. Amer. Chem. Soc. (JACS) 2012. V. 134. № 4. P. 4505-4508.
- 69 Liu L., Hou Y., Wu X. et al. // Chem. Communic. 2013. V. 49. P. 11515-11517.
- 70 Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 7. С. 846-856.
- 71 Yang C.-P., Xin S., Yin Y.-X. et al. // Angew. Chem. Internat. Ed. 2013. Bd. 52. P. 8363-8367.
- 72 Ye H., Yin Y.-X., Zhang S.-F. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 13293-13298.
- 73 Новоселов К.С. // Успехи физич. наук. 2011. Т. 181, № 12. С. 1299-1311.
- 74 Елецкий А.В., Искандерова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. // Успехи физич. наук. 2011. Т. 181, № 3. С. 233-268.
- 75 Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J. // J. Power Sources. 2013. V. 240. P. 66-79.
- 76 Kundu D., Krumeich F., Nesper R. // J. Power Sources. 2013. V. 236. P. 112-117.
- 77 Han K., Liu Z., Ye H., Dai F. // J. Power Sources. 2014. V. 263. P. 85-89.
- 78 Han K., Liu Z., Shen J. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 455-463.
- 79 Zhang J., Xu Y., Fan L. et al. // Nano Energy. 2015. V. 13. P. 592-600.
- 80 Peng X., Wang L., Zhang X. et al. // J. Power Sources 2015. V. 288. P. 214-220.
- 81 Huang D., Li S., Luo Y. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 258-263.

82 Шапот М.Б., Морачевский А.Г., Байрачный Е.В. и др. Состояние и перспективы развития высокоэффективных среднетемпературных аккумуляторов. М.: Информэлектро, 1977. 76 с

83 Зеленин С.Н., Чемоданов А.Н., Агзибекова Л.О., Хотина Г.К. Состояние разработок серно-натриевых аккумуляторов за рубежом. М.: Информэлектро, 1987. 36 с.

84 Садуорс Дж., Тилли А. Серно-натриевые аккумуляторы. М.: Мир, 1988. 672 с.

85 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.

86 Морачевский А.Г. // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 9. С. 1409-1426.

87 Sudworth J.L. // J. Power Sources. 1984. V. 11. P. 143-154.

88 Морачевский А.Г. // Научно-технич. ведомости СПбГТУ. 1999. № 2. С. 30-36.

89 Торопов Н.А., Стукалова М.М. // Докл. АН СССР. 1939. Т. 24, № 5. С. 458-460.

90 Торопов Н.А., Стукалова М.М. // Докл. АН СССР. 1939. Т. 24, № 9. С. 974-977.

91 Yao Y.-F., Kummer J.T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29, № 9. P. 2453-2475.

92 Укше Е.А., Букун Н.Г. Твёрдые электролиты. М.: Наука, 1977. 175 с.

93 Бурмакин Е.И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 264 с.

94 Itoh M., Kimura K., Iijima S., Kozuka Z. // Metallurg. Review Mining and Metallurg. Inst. Japan. 1986. V. 3, № 1. P. 5-20.

95 Knoedler R., Mennicke S. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28, № 8. P. 1033-1036.

96 Brown A.P. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134, № 10. P. 2506-2507.

97 Knoedler R. // J. Appl. Electrochem. 1988. V. 18. P. 653-656.

98 Heusler K.E., Grzegorzewski A., Knoedler R. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140, № 2. P. 426-431.

99 Петрин Б.К. // Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1988. Т. 8. С. 95-121.

100 Серно-натриевые аккумуляторы — перспективные источники тока. Аналитическая справка / Составители: Л.К. Сахарова, С.Т. Попова. М.: Информэлектро, 1989. 12 с.

- 101 Galloway R.C. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134, № 1. P. 256-257.
- 102 Sudworth J. // Chemistry and Industry. 1988. 1 February. P. 77-79.
- 103 Adendorf K.T., Thackeray M.M. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135, № 9. P. 2121-2123.
- 104 Ratnakumar B.V., Di Stefano S., Halpert G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137, № 10. P. 2991-2997.
- 105 Cleaver B., Sharivker V.S. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142, № 10. P. 3409-3413.
- 106 Wen Z., Cao J., Gu Z. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1697-1701.
- 107 Kim H., Jeong G., Kim Y.-U. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 9011-9033.
- 108 Wen Z.Y., Hu Y.Y., Wu X.W. et al. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 1005-1008.
- 109 Hueso K.B., Armand M., Rojo T. // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 734-749.
- 110 Hong H.Y.-P. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11, № 2. P. 173-182.
- 111 Букун Н.Г., Укше Е.А., Москвина Е.И. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 2. С. 269-273.
- 112 Букун Н.Г., Укше Е.А., Москвина Е.И., Алешина Т.Н. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1987. Т. 23, № 8. С. 1355-1359.
- 113 Букун Н.Г., Домашев И.А., Москвина Е.И., Укше Е.А. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1988. Т. 24, № 3. С. 433-447.
- 114 Park C.W., Ahn J.H., Ryu H.-S. et al. // Electrochem. Solid State Lett. 2006. V. 9. P. A123-A125.
- 115 Park C.W., Ryu H.-S., Kim K.-W. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 450-454.
- 116 Wang J., Yang J., Nul Y., Holze R. // Electrochem. Commun. 2007. V. 9 P. 31-34.
- 117 Kim T.B., Jung W.H., Ryu H.-S. et al. // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 449. P. 304-307.
- 118 Kim J.-S., Ahn K.-H., Kim I.-P. et al. // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 861-863.
- 119 Ryu H., Kim T., Kim K. et al. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 5186-5190.
- 120 Kumar D., Suleman M., Hashmi S.A. // Solid State Ionics. 2011. V. 202. P. 45-53.
- 121 Hwang T.H., Jung D.S., Kim B.G. et al. // Nano Letters. 2013. V. 13. P. 4532-4538.
- 122 Wenzel S., Metelmann H., Raib C. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 243. P. 758-765.

- 123 Yu X.W., Monthiram A. // *Chemelectrochem.* 2014. V. 1. P. 1275-1280.
- 124 Yu X., Monthiram A. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 1943-1947.
- 125 Yu X., Monthiram A. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 18. P. 22952-22959.
- 126 Monthiram A., Yu X. // *Small.* 2015. V. 11, № 18. P. 2108-2114.
- 127 Yu X.W., Monthiram A. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 4233-4237.
- 128 Yu X., Monthiram A. // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. Art. № 1500350. P. 1-6.
- 129 Yu X.W., Monthiram A. // *Chemistry Mater.* 2016. V. 28. P. 896-905.
- 130 Nagata H., Chikusa Y. // *Chem. Lett.* 2014. V. 43. P. 1333-1334.
- 131 Bauer I., Kohl M., Althues H., Kaskel S. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 3208-3210.
- 132 Xin S., Yin Y.-X., Guo Y.-G., Wan L.-J. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 1261-1265.
- 133 Adelhelm P., Hartmann P., Bender C.L. et al. // *Beilstein J. Nanotechnology.* 2015. V. 6. P. 1016-1055.
- 134 Kim I., Park J.-Y., Kim C.H. et al. // *J. Power Sources.* 2016. V. 301. P. 332-337.
- 135 Luo C., Xu Y., Zhu Y. et al. // *ACS (Amer. Chem. Soc.) Nano.* 2013. V. 7, № 9. P. 8003-8010.
- 136 Luo C., Wang J., Suo L. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. . P.555-561.
- 137 Zeng L., Wei X., Wang J. et al. // *J. Power Sources.* 2015. V. 281. P. 461-469.
- 138 Левинсон В.С. // Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1975. Т. 2. С. 49-60.
- 139 Shimotake H., Rogers G.L., Cairns E.J. // *Ind. and Eng. Chem. Process Design and Developm.* 1969. V. 8, № 1. P. 51-56.
- 140 Kim H., Boysen D.A., Newhouse J.M. et al. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 2075-2099.
- 141 Idota Y., Kubota T., Matsufuji A. et al. // *Science* 1997. V. 276. P. 1395-1397.
- 142 Zhao X.B., Cao G.S., Lv C.P. et al. // *J. Alloys and Compounds.* 2001. V. 315. P. 265-269.
- 143 Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. // *Materials Today.* 2015. V. 18, № 5. P. 252-264.
- 144 Liu Y., Wang J., Xu Y. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 12201-12207.
- 145 Seo J.-K., Seog G.-K., Park G.-M. // *Scientific Reports.* 2015. V. 5 Art. N 7969.

146 Gupta A., Mullins C.B., Goodenough J.B. // J. Power Sources. 2013. V. 243. P. 817-821.

147 Zhang J., Yin Y.-X., Guo Y.-G. // ACS (Amer. Chem. Soc.) Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 27838-27844.

148 А.с. СССР № 564771. Химический источник тока / Р.Г. Тазетдинов. Заявл. 01. 1974, получено 16.03.1977, опубл. 10.02. 2006. Бюл. № 4.

149 Тазетдинов Р.Г., Тибрин Г.С. Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом. М.: Изд-во Моск. авиац. ин-та (МАИ), 2013. 172 с.

*Морачевский А. Г.
Демидов А. И.*

ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ ЛИТИЙ – ХАЛЬКОГЕН И НАТРИЙ – ХАЛЬКОГЕН

Компьютерная верстка *С. В. Горячевой*

Подписано в печать 04.10.2017. Формат 60×84/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 12,75. Тираж 52. Заказ 15803б.

Отпечатано с оригинал-макета
в Издательско-полиграфическом центре Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.

