

# КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ LI-SN

Ц. Эрдэнэбат<sup>1</sup>, З. Фуртауэр<sup>2</sup>, Г. Фландорфер<sup>2</sup>,  
Г. Ипсер<sup>2</sup>, Б. Д. Лыгденов<sup>3</sup>, В. А. Бутуханов<sup>3</sup>

Монгольский государственный университет, г. Улан-Батор, Монголия<sup>1</sup>  
Институт неорганической химии и химических материалов, г. Вена, Австрия<sup>2</sup>  
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,  
г. Улан-Удэ, Россия<sup>3</sup>

## Введение

В 2010 году была запущена приоритетная программа 1473 «WeNDeLIB» («Новые материалы для дизайна литий-ионных аккумуляторов»). Цель этой программы – упорядочение данных материальных систем, относящихся к дизайну литий-ионных аккумуляторов. В рамках этой приоритетной программы существуют несколько совместных проектов с различными экспериментальными и теоретическими подходами, один из этих проектов сосредоточен на задаче термодинамического описания интерметаллидных анодных материалов. Такие системы рассматриваются как альтернатива традиционно используемым углеродным анодным материалам.

Многофазные тройные сплавы с избирательной активностью определенной фазы применительно к литиевому обмену способствуют преодолению известной проблемы разрушения электрода под действием больших изменений объема в циклическом процессе. Кроме того, формируется вторая фаза, которая действует как стабилизирующая матрица.

Эти стабилизирующие фазы смягчают разрушительные изменения объема. Перспективен в этом отношении сплав  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ , содержащий активную фазу. Сложность экспериментальной обработки лития и его сплавов заключается в недостаточной изученности термодинамики этих систем. В рамках создания дизайна новых материалов для литий-ионных аккумуляторов, эти знания необходимы. Термодинамические исследования, например, данные по энтальпии и смешиванию, нужны для построения тройных и высокопорядоченных фазовых диаграмм методом CALHAD и для прогнозирования взаимодействия фаз и термодинамических свойств.

## Экспериментальная часть

Калориметрические измерения проводились в двоярном калориметре с двумя термопарными по 200 термопар в каждой. Значения  $\Delta T$  фиксировали до 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> К. Для осуществления изопериметрического режима использовали печь сопротивления.

Исследование проводили с использованием автоматизированного устройства с ем-

костью 30 капель. Для предотвращения окисления все измерения проводились в потоке аргона (скорость потока = 30 мл / мин).

Тигли были изготовлены из молибдена. Образцы имели форму стержней и проволоки.

Калибровку проводили пропусканием пяти капель чистого элемента в ванну из того же элемента в начале каждого измерения. Для определения энтальпии смешивания образцы олова опускались в жидкий литий, а литий – в жидкое олово. Максимальная температура измерения составляла 1073 К, что соответствует пределу безопасного обращения с жидким литием. Кроме того, при более высоких температурах расплав лития вытекал из тигля.

Полученные сигналы с термопар были записаны. Измеренные энтальпии  $\Delta H_{\text{signal}}$  представляет собой тепловой поток при постоянном давлении и следует этому уравнению:

$$\Delta H_{\text{signal}} = n_i \cdot [H_{i(\text{L})\text{FT}} - H_{i(\text{S})\text{,DT}}] + \Delta H_{\text{reaction}}$$

Интегральная энтальпия смешивания была рассчитана путем суммирования соответствующих энтальпий реакции и деления на общее молярное количество вещества:

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{H} = \sum_i \frac{\Delta H_{\text{reaction},i}}{n_{\text{crucible}} + \sum_i n_{\text{drop},i}}$$

При расчете соответствующих значений для линий разделов в тройной системе могут иметь место, как случайные ошибки, так и систематические ошибки калориметрии, зависящие от конструкции калориметра и процедуры калибровки. Стандартное отклонение может быть оценено как менее  $\pm 1\%$ . Можно оценить, что общая погрешность составляет  $\pm 50$  Дж / моль.

## Результаты и обсуждение

Проведенные данным методом измерения в системе Li-Sn при 773 К, в основном, подтверждают большинство литературных данных. Кроме того, данные калориметрического определения  $\Delta_{\text{mix}} \bar{H}$  во всем диапазоне концентраций не были до сих пор опубликованы. Таким образом, проведено дальнейшие измерения при 1073 К, чуть выше максимальной температуры ликвидуса в этой системе. Полученные данные представлены на рисун-

ке 1. Была установлена энтальпия смешивания для системы при 773 К (рисунок 2).

В последнем случае значения при более низкой температуре кривая должна быть более экзотермической. Выраженный минимум интегральной энтальпии смешения  $\text{Li}_4\text{Sn}$  отнесен к двум наиболее стабильным интерметаллическим соединениям  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  и  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ , которые плавятся конгруэнтно. Это указывает на образование соединения  $\text{Li}_4\text{Sn}$ , который уже присутствует в расплаве при температуре, близкой к температуре ликвидуса. Это может быть интерпретировано взаимодействием на основе электронной конфигурации из двух элементов.

Литий, обладающий высокой электроположительностью, имеет сильную тенденцию отдавать один электрон в расчете на атом ( $[\text{He}] 2s^1$ ), который может быть принят свободными 5 р-орбиталями олова. Предельные парциальные энтальпии определяли по обеим сторонам двойной системы при 773 и 1073 К. В интервале -56800 и -59400 Дж/моль была зафиксирована растворимость лития в олове ( $\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_{\text{Li}}^\infty$ ), что подтверждает литературные данные. Существенных изменений температурной зависимости не выявлено.

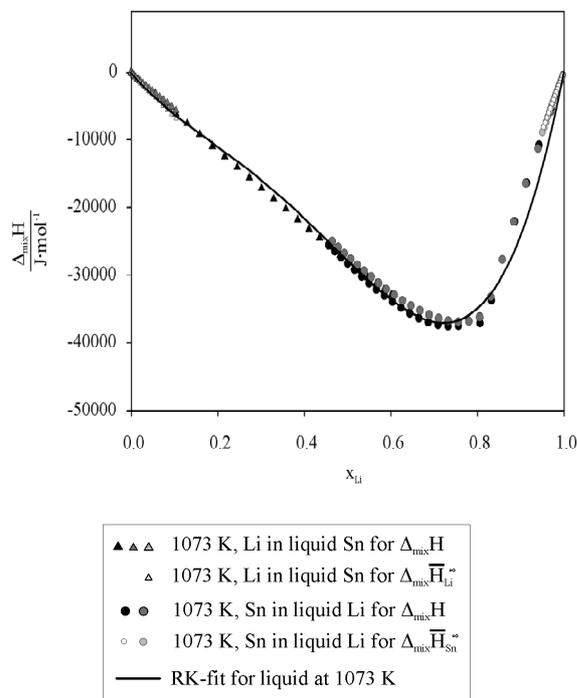


Рисунок 1 – Энтальпии смешивания сплава Li-Sn при 1073 К.

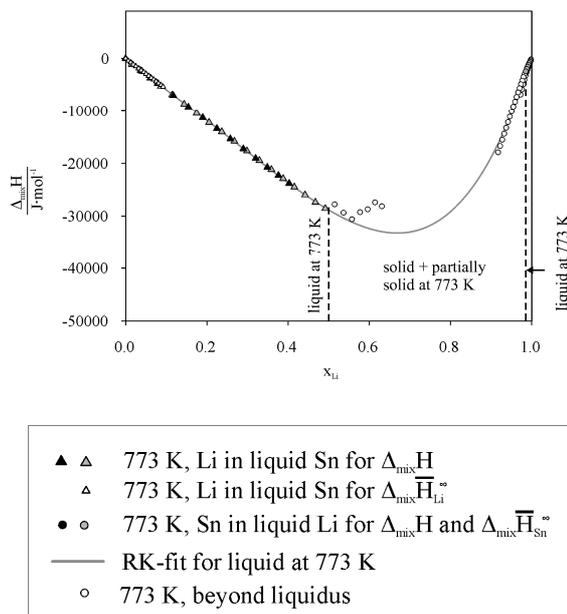


Рисунок 2 – Энтальпия смешивания сплава Li-Sn при 773 К.

#### Список литературы:

1. J. Wen, R.A. Huggins, Journal of the Electrochemical Society 128 (1981) 1181-1187.
2. Z. Moser, W. Gasior, F. Sommer, G. Schwitzgebel, B. Predel, Metallurgical Transactions B 17(1986) 791-796.
3. W. Gasior, Z. Moser, Archives of Metallurgy 44 (1999) 83-92.
4. A. Yassin, R. Castanet, Journal of Alloys and Compounds 314 (2001) 160-166.
5. J. Sangster, C.W. Bale, Journal of Phase Equilibria 19 (1998) 70-75.
6. F. Yin, X. Su, Z. Li, J. Wang, Journal of Alloys and Compounds 393 (2005) 105-108.
7. Z.M. Du, Z.Q. Jiang, C.P. Guo, Zeitschrift für Metallkunde 97 (2006) 10-16.
8. H. Flandorfer, F. Gehringer, E. Hayer, Thermochemica Acta 382 (2002) 77-87.
9. A.T. Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, updated version 5.0 (2009), Calphad-Computer
10. O. Redlich, A.T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345-348.
11. C. Lupu, J.G. Mao, Inorganic Chemistry 42 (2003) 3765-3771.