

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ НАТРИЙ–СУРЬМА (Обзор)

© А. Г. Морачевский

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
E-mail: morachevski@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 января 2019 г.
После доработки 4 февраля 2019 г.
Принята к публикации 4 февраля 2019 г.

В обзоре суммированы и анализируются сведения о фазовой диаграмме, термодинамических свойствах и электрохимическом поведении сплавов системы натрий–сурьма в расплавленных и неводных электролитах в связи с перспективностью использования сурьмы, ее сплавов и соединений в качестве анодного материала в натрий-ионных аккумуляторах и других химических источниках тока с участием натрия.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы, натрий–сурьма, сплавы, электрохимические свойства, сурьма.

DOI: 10.1134/S0044461819030010

Введение

В последнее десятилетие весьма активно изучаются электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов. Исследованиям в этой области посвящены сотни экспериментальных работ, обобщенных в ряде статей обзорного характера [1–10]. Особенно большое внимание применению сурьмы, ее сплавов или соединений в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов уделено в обзорах [4, 8–10]. Несмотря на форму применения сурьмы (композит с углеродом, оксид, сульфид, сплав с каким-либо металлом), энергетику процесса определяет образование антимолибидов натрия.

В целом ряде работ последнего времени, суммированных в обзорах и монографиях [11–14], обсуждается создание аккумуляторов на основе систем натрий–сера и натрий–селен, пригодных для комнатной температуры.

Главное преимущество химических источников тока (ХИТ) с солями натрия или металлическим натрием, сплавами на его основе по сравнению с

литий-ионными аккумуляторами и другими ХИТ с литиевыми анодами заключается в широкой доступности и низкой стоимости исходных материалов, практически неисчерпаемых природных ресурсах натрия. Широкое использование наноматериалов, новые углеродные материалы, композиты с их участием способствуют созданию электродов, в которых можно осуществить процессы интеркаляции и деинтеркаляции ионов натрия, несмотря на их относительно большой по сравнению с ионами лития радиус.

В основе данного обзора лежит анализ термодинамических свойств сплавов системы натрий–сурьма в жидком и твердом состоянии. Электрохимические исследования с применением твердых или расплавленных электролитов, ионных жидкостей, неводных растворов служат основным источником сведений о термодинамических свойствах интерметаллических соединений сурьмы при комнатной температуре. Для любого анодного материала на основе сурьмы термодинамические свойства твердых фаз определяют получаемые энергетические характеристики.

Другим источником термодинамической информации о твердых фазах являются измерения давления насыщенного пара натрия над сплавами при повышенных температурах.

Фазовая диаграмма системы натрий–сурьма

Фазовая диаграмма системы натрий–сурьма изучена достаточно надежно, описывалась неоднократно, включая работы самых последних лет [15–18]. В системе образуются два плавящихся конгруэнтно соединения: Na_3Sb и NaSb . Их температуры плавления в справочной литературе указываются в пределах 856–858°C и 465–466°C соответственно. На рис. 1 приводится фазовая диаграмма по данным работы [18].

Термодинамические свойства жидких сплавов натрия с сурьмой

Термодинамические свойства жидких сплавов натрия с сурьмой впервые изучены в работе [19] методом ЭДС с применением твердого электролита (стекло марки «пирекс») в интервале составов $0.10 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.50$ при температурах 550–650°C. Результаты исследования приведены в табл. 1.

В пределах ошибки опыта авторами отмечена для изученного интервала составов линейная зависимость логарифма активности натрия от содержания его в сплаве с сурьмой (x_{Na}):

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

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

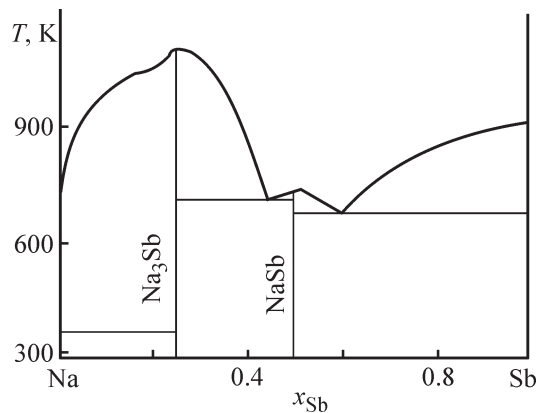


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы натрий–сурьма.

Позднее несколько отличающиеся значения ЭДС, а следовательно, и других термодинамических функций были получены в работе Игена [20] для жидких сплавов системы Na–Sb ($0.300 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.755$, 800°C) путем измерения ЭДС цепей с твердым фторидом кальция в качестве электролита и с применением сплава Ca–Sn в качестве электрода сравнения. Применение твердых электролитов с проводимостью по ионам фтора при исследованиях термодинамических свойств сплавов методом ЭДС подробно рассмотрено в монографии [21].

На рис. 2 сопоставлены величины ЭДС, полученные в работе [20] при 800°C, и наши данные [19], экстраполированные на эту температуру. Принимая во внимание относительно высокую температуру эксперимента, необходимость экстраполяции, существенные различия в технике эксперимента, согласие

Таблица 1

ЭДС, температурный коэффициент ЭДС и термодинамические характеристики жидких сплавов системы натрий–сурьма при 627°C

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

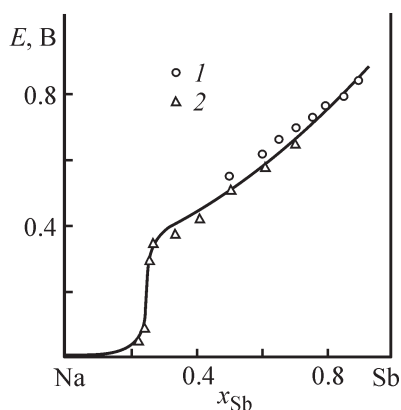


Рис. 2. Зависимость ЭДС E (В) от состава в системе натрий–сурьма при 1073 К по данным работ [19] (1), [20] (2).

между работами [19] и [20] можно считать удовлетворительным. Необходимо только отметить, что на кривой $E = f(x_{\text{Na}})$ при 800°C в данных Игена [20] не отражена область гетерогенности вблизи состава, соответствующего соединению Na_3Sb , температура плавления которого 857°C.

В уже упоминавшейся работе Лиу с соавт. [17] не только содержится описание фазовой диаграммы, но и моделируются термодинамические свойства жидкой и твердых фаз преимущественно на основании экспериментальных исследований Морачевского, Воронина с их соавторами. Полученные в работе [17] результаты для жидких сплавов системы натрий–сурьма сопоставляются только с данными работы

[19]. При температуре 900 К (627°C) соответствующие кривые приведены на рис. 3.

Особо следует остановиться на работе [22], в которой изучены термодинамические свойства жидких сплавов системы Na–Sb в области образования соединения Na_3Sb ($0.71 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.777$, 11 составов, 1030°C) методом, аналогичным описанному в работе [20]. Состав сплавов в изученном интервале изменялся кулонометрическим методом. Ниже в сокращенном виде приведены полученные в работе [22] результаты при 1030°C (ΔG_{Na} , кДж·моль⁻¹):

x_{Na}	α_{Na}	γ_{Na}	ΔG_{Na}
0.716	0.035	0.049	-36.25
0.734	0.051	0.069	-32.21
0.746	0.080	0.107	-27.33
0.757	0.153	0.202	-20.32
0.767	0.240	0.313	-15.47
0.776	0.327	0.422	-12.09

В этом же интервале составов в работе [22] при температуре 1030°C измерена электрическая проводимость (κ) жидких сплавов. Кривая зависимости $\kappa = f(x_{\text{Na}})$ имеет четкий минимум при $x_{\text{Na}} = 0.75$, т. е. при составе соединения Na_3Sb . Следует отметить, что указанная в работе [22] температура плавления соединения Na_3Sb (1015°C) резко отличается от всех имеющихся сведений об этой величине. Авторами [22] и в более поздних работах наблюдаемое различие не обсуждается.

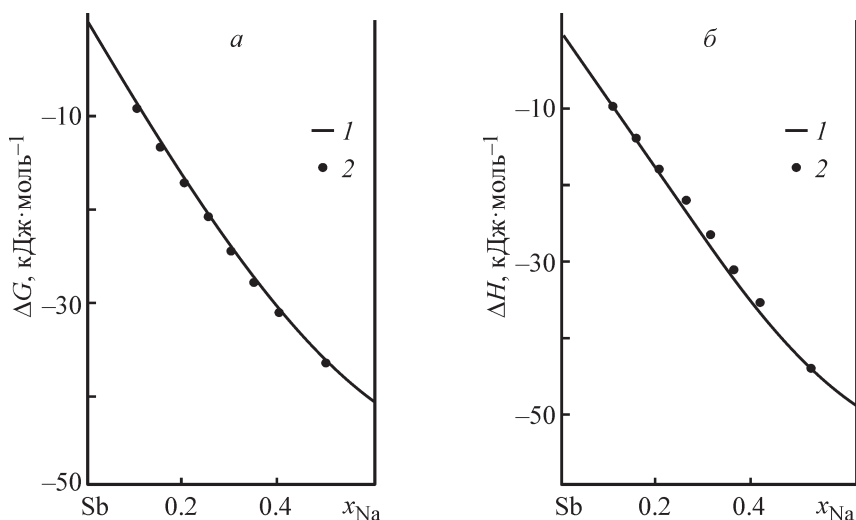


Рис. 3. Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса ΔG (а) и энтальпии смешения ΔH (б) (кДж·моль⁻¹) жидких сплавов системы натрий–сурьма от состава при 900 К.

1 — расчет по модели [17], 2 — экспериментальные данные [19].

Электрохимические исследования твердых фаз в системе натрий–сурьма

В работе [23] методом снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме изучена поляризация твердой сурьмы в расплавах $\text{NaNO}_3\text{--NaOH}$ и $\text{NaNO}_2\text{--NaOH}$ при 250°C , т. е. ниже температур эвтектических горизонталей. Теория метода и техника эксперимента описаны в монографии [21]. При этом принимается, что соединения NaSb и Na_3Sb не имеют видимых областей гомогенности. На поляризационных кривых в координатах потенциал–плотность тока наблюдаются два вертикальных участка с постоянной величиной потенциала, которые соответствуют фазовым областям $\text{Sb} + \text{NaSb}$ и $\text{NaSb} + \text{Na}_3\text{Sb}$. В обоих электролитах потенциалы, соответствующие этим участкам, одинаковы и равны 0.776 ± 0.005 В и 0.557 ± 0.005 В относительно натриевого электрода. В работе [23] применялся натриевый микроэлектрод, представляющий собой капилляр из стекла с высоким содержанием оксида натрия (до 30 мас%) с внутренним диаметром до 1 мм, заполненный натрием и запаянный с одного конца. Применение такого электрода при электрохимических исследованиях рассмотрено в работе [24].

При 250°C получены следующие результаты:

$$\begin{aligned} \text{для реакции } \text{Na(ж)} + \text{Sb(тв)} &= \text{NaSb(тв)} \\ E &= 0.776 \pm 0.005 \text{ В,} \end{aligned}$$

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

В другой работе [25], выполненной тем же методом, в качестве электролита при катодной поляризации твердой сурьмы в нем служил расплавленный полисульфид натрия, близкий по составу к Na_2S_3 . Опыты проводились при трех температурах: 260, 307 и 360°C . Поляризационные кривые для всех трех температур приведены на рис. 4. Как видно из рисунка,

$$E (1 \geq x_{\text{Sb}} \geq 0.5) = (0.7872 \pm 0.0022) - (1.762 \pm 0.040) \cdot 10^{-4}T \pm 0.0012 \text{ В,} \quad (\text{I})$$

$$E (0.5 \geq x_{\text{Sb}} \geq 0.25) = (0.7824 \pm 0.0020) - (2.237 \pm 0.036) \cdot 10^{-4}T \pm 0.0014 \text{ В.} \quad (\text{II})$$

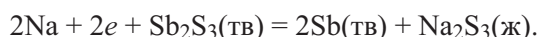
Зависимость (I) рассчитана по 28 экспериментальным значениям $E(T)$, полученным в интервале $173\text{--}351^\circ\text{C}$, зависимость (II) — по 37 значениям $E(T)$ в интервале $132\text{--}352^\circ\text{C}$.

Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе натрий–сурьма

Сведения о термодинамических свойствах интерметаллических соединений натрия с сурьмой с различной степенью полноты приводятся в работах

потенциалы вертикальных участков мало зависят от температуры, а для начального участка потенциал остается одним и тем же для всех трех температур. Рассмотрим природу протекающих процессов на всех четырех участках.

Потенциал сурьмяного электрода на участке I строго соответствует потенциалу индифферентного электрода в полисульфидном расплаве. При этом на поверхности сурьмы самопроизвольно образуется пленка Sb_2S_3 . Потенциал на участке II связан с разрядом ионов натрия при одновременном взаимодействии с сульфидом сурьмы по реакции



Термодинамические расчеты показывают, что при 260°C стандартный потенциал этой реакции равен 1.17 ± 0.11 В относительно натрия. Экспериментально наблюдаемая величина (рис. 4) составляет 1.25 ± 0.010 В. Вертикальные участки III и IV обусловлены существованием на поверхности сурьмяного электрода двухфазных областей $\text{Sb} + \text{NaSb}$ и $\text{NaSb} + \text{Na}_3\text{Sb}$. При этом надо рассматривать разряд ионов натрия и образование соединения с сурьмой как один электрохимический акт. При температуре 260°C потенциалы фазовых областей таковы: 0.760 ± 0.010 В и 0.560 ± 0.005 В.

Воронин с соавт. [26] измерили ЭДС ячейки, состоящей из натриевого электрода и стеклянной мембраны с нанесенным на ее поверхность тонким слоем сурьмы (10–20 мкм). Сплав натрий–сурьма нужного состава готовился кулонометрическим способом. Таким путем были измерены потенциалы двухфазных областей $\text{Sb} + \text{NaSb}$ и $\text{NaSb} + \text{Na}_3\text{Sb}$ в интервале температур $132\text{--}352^\circ\text{C}$. Компоненты, входящие в состав двухфазных систем, были в твердом кристаллическом состоянии. Получены следующие зависимости потенциалов двухфазных областей от температуры:

[15, 16, 27–29]. На основании поляризационных измерений, выполненных в работе [23], получены следующие величины: $\Delta G^\circ_{523} = -74.8 \pm 0.5$ кДж·моль⁻¹ для NaSb и $\Delta G^\circ_{523} = -186.1 \pm 1.0$ для Na_3Sb . В расчете на моль сплава $\text{Na}_x\text{Sb}_{1-x}$ получаем соответственно следующие величины: -37.4 ± 0.5 и -46.5 ± 1.0 кДж·моль⁻¹. Зависимость ΔG°_{523} от состава для сплавов $\text{Na}_x\text{Sb}_{x-1}$ приведена на рис. 5.

В другой работе [25] из поляризационных измерений получены близкие результаты: при 533 К

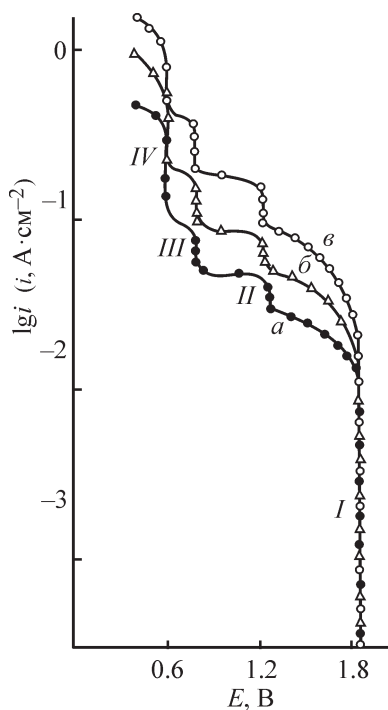


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые на сурьме в расплавленном полисульфиде натрия при температуре 533 (а), 583 (б) и 633 К (в).

для соединения $\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ ($1/2\text{NaSb}$)

для соединения $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.75}$ ($1/4\text{Na}_3\text{Sb}$)

Соответственно величина ΔG°_{525} (без учета погрешности) равна для соединения $\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ -34.1 кДж·моль $^{-1}$, а для соединения $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ -48.8 кДж·моль $^{-1}$.

Воронин с сотрудниками неоднократно обращался в своих работах к определению термодинамических свойств соединений в системе натрий–сурьма. В работах [30, 31] приводятся результаты измерения давления насыщенного пара натрия над сплавами с сурьмой методом молекулярных пучков с помощью детектора с поверхностной ионизацией. Для сплавов, лежащих в фазовой области $\text{Sb}-\text{NaSb}$, измерения

$$\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5} \Delta G^\circ_T = -(35.15 \pm 0.84) + (3.34 \pm 1.67) \cdot 10^{-3}T,$$

$$\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25} \Delta G^\circ_T = -(58.70 \pm 0.67) + (23.01 \pm 1.26) \cdot 10^{-3}T.$$

Если экстраполировать эти данные на температуру 250°C для сравнения с другими результатами, то получим (без учета погрешности) такие величины ΔG°_{523} : для соединения $\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ -33.4 кДж·моль $^{-1}$ и для соединения $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ -46.7 кДж·моль $^{-1}$.

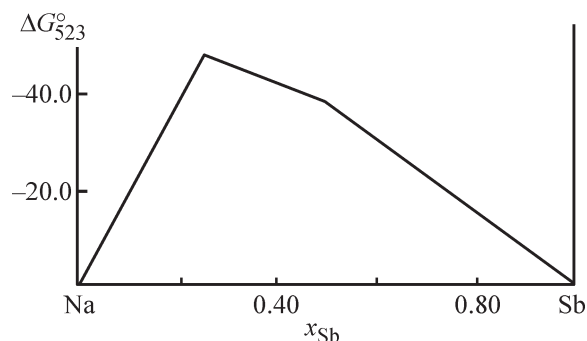


Рис. 5. Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса (кДж·моль $^{-1}$) от состава для сплавов системы натрий–сурьма в твердом состоянии при 523 К (по данным работы [23]).

величина ΔG°_{533} для соединения $\text{Na}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ равна -36.6 ± 0.5 кДж·моль $^{-1}$ и для соединения $\text{Na}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ -45.6 ± 1.5 кДж·моль $^{-1}$.

На основании измерений потенциала двухфазных областей, выполненных в работе [26], получены следующие величины:

$$\Delta H^\circ_{525} = -(38.0 \pm 0.1) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ_{525} = -(8.5 \pm 0.2) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_{525} = -(56.7 \pm 0.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ_{525} = -(15.00 \pm 0.3) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

выполнялись в интервале температур 288–396°C, для фазовой области $\text{NaSb}-\text{Na}_3\text{Sb}$ интервал температур составлял 255–427°C. Присутствие в паровой фазе двухатомных молекул натрия не учитывалось, так как при температурах эксперимента их давление составляет менее 1% от общего давления. На основании проведенных экспериментов были рассчитаны значения энергии Гиббса для образования интерметаллических соединений в твердом состоянии из жидкого натрия и твердой сурьмы в интервале температур 288–396°C (кДж·моль $^{-1}$):

Ворониным [32] также рассчитаны значения интегральных термодинамических функций для соединений в системе натрий–сурьма в твердом состоянии на основании данных о термодинамических свойствах жидких сплавов [19] и фазовой диаграммы системы.

Метод расчета исходит из общих условий равновесия в гетерогенных системах, выражающихся в равенстве химических потенциалов компонента в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии. При этом допускается, что интерметаллические соединения не обладают видимой областью гомогенности. Другое допущение заключается в том, что величины ΔH и ΔS не зависят от температуры. Получены следующие результаты:

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Na _{0.5} Sb _{0.5}	465	-48.5 ± 4.2	-11.7 ± 2.1
Na _{0.75} Sb _{0.25}	627	-66.5 ± 6.3	-23.4 ± 6.3

Реакция	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^\circ,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Литературный источник
Na(ж) + Sb(тв) = NaSb(тв)	327	-75	-4.63	[17]
	255–427	-70	-7	[30, 31, 34]
	132–352	-72	-17	[26]
3Na(ж) + Sb(тв) = Na ₃ Sb(тв)	327	-226	-39.10	[17]
	255–427	-234	-92	[30, 31, 34]
	132–352	-227	-60	[21]

Сравнительно недавно был опубликован обзор Шлезингера «Thermodynamic Properties of Solid Binary Antimonides» [29]. Основное внимание в нем уделено сведениям о величине энергии Гиббса соединений. В табл. 2 содержатся значения энергии Гиббса при образовании соединений Na_{0.5}Sb_{0.5} и Na_{0.75}Sb_{0.25} из жидкого натрия и твердой кристаллической сурьмы, включенные в табличной форме в обзор [29] и дополненные сведениями при других температурах или не учтенных в обзоре [29] работ.

**Анодные материалы на основе сурьмы,
ее соединений и сплавов
для натрий-ионных аккумуляторов**

Сурьма, ее композиты с углеродом, соединения с другими элементами, сплавы сурьмы с различными металлами — все эти материалы изучаются и рассматриваются в качестве перспективных для использования в натрий-ионных аккумуляторах (отрицательные электроды). В дополнение к указанным выше обзорным работам [1–10] можно отметить еще ряд обобщений, непосредственно касающихся анодных материалов [35–39] и неводных электролитов для натрий-ионных аккумуляторов [40].

Результаты такого расчета следует рассматривать как ориентировочные. Если же их экстраполировать до температуры 300°C, то получим для реакций образования соединений Na_{0.5}Sb_{0.5} и Na_{0.75}Sb_{0.25} из жидкого натрия и твердой сурьмы следующие значения ΔG°_{523} : -42.4 и -54.3 кДж·моль⁻¹ (без учета погрешности).

Морозовой с соавторами [33] методом калориметрии растворения (растворитель 1 М раствор HCl) определена энтальпия образования Na₃Sb из чистых твердых компонентов -212.5 ± 4.2 кДж·моль⁻¹. Соответственно для Na_{0.75}Sb_{0.25} $\Delta H^\circ_{298} = -53.1$ кДж·моль⁻¹.

Полученные при моделировании термодинамических свойств твердых фаз величины изменения энтальпии и энтропии [17] ниже сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными:

Для рассмотрения экспериментальных исследований поведения различных анодных материалов, содержащих сурьму, наиболее удобна их классификация на основании природы конкретных объектов.

Сурьма и ее композиты с углеродом. Начиная с 2012 и в последующие годы этой тематике посвящено довольно много исследований. Применение сурьмы в качестве анодного материала изучалось в работах [41–46]. Механизм электрохимической реакции при использовании сурьмы рассмотрен в работе [41]. Использовался порошок кристаллической сурьмы микрометровых размеров. Удельная емкость была близка к 600 мА·ч·г⁻¹ и хорошо сохранялась в течение 160 циклов при высоком темпе циклирования. В работе [42] сопоставлено поведение сурьмяного электрода в литий-ионных и в натрий-ионных аккумуляторах, сравниваются термодинамические и кинетические характеристики процессов внедрения в сурьму лития и натрия (lithiation and sodiation), обращается внимание на первоначальное образование аморфной структуры Na_xSb. Сопоставляются скорости диффузии в сурьму лития и натрия при комнатной температуре. В работе [43] отмечаются существенные преимущества электродов из монодисперсных нано-

Таблица 2
 Величины изменения энергии Гиббса ΔG°_T (кДж·моль⁻¹)
 при образовании антимонидов сурьмы $\text{Na}_x\text{Sb}_{x-1}$
 Стандартные состояния: натрий жидкий, сурьма кристаллическая

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Метод*	ΔG°_T	Литературный источник
$\text{Na}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$	250	ДП	-33.4	[29, 33, 34]
	327	ДП	-33.1	[34]
	250	ПК	-37.4	[23, 29]
	260	ПК	-36.6	[25]
	250	ЭДС	-33.6	[26, 29]
	250	ТМ	-36.3	[17]
	327	ТМ	-36.1	[17]
$\text{Na}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$	250	ДП	-46.4	[29, 34]
	250	ДП	-46.7	[29, 30, 34]
	600	ДП	-44.7	[34]
	250	ПК	-46.5	[23, 29]
	260	ПК	-45.6	[25]
	250	ЭДС	-48.9	[26, 29]
	250	ТМ	-51.4	[17]
	327	ТМ	-50.6	[17]

* Методы исследования: измерение давления насыщенного пара — ДП, снятие поляризационных кривых — ПК, измерение электродвижущей силы — ЭДС, термодинамическое моделирование — ТМ.

кристаллов сурьмы (10 и 20 нм), полученных методом коллоидального синтеза, по сравнению с электродами из микрометровых порошков кристаллической сурьмы. Преимущества проявляются как в величинах достигаемой удельной емкости, так и в стабильности циклирования. В работе [44] анализируется состав слоя твердого электролита (SEI), образующегося на поверхности сурьмяного электрода в натрий-ионных аккумуляторах. В качестве электролита использовались 1 М растворы NaClO_4 в виниленкарбонате или фторэтиленкарбонате.

Электроды из наностержней сурьмы показали емкость $620 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после 100 циклов и сохранили 84% от нее после 250 циклов при плотности тока $0.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. Даже при плотностях тока 10 и $20 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ наблюдались хорошие электрохимические показатели [45].

В работе [46] рассмотрено влияние полиморфизма на поведение сурьмяного электрода в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах. В первом случае образуется сразу кубическая фаза Li_3Sb , во втором случае, как уже отмечалось, сначала образуется аморфная фаза Na_xSb , а затем — гексагональная фаза Na_3Sb .

Целый ряд работ [47–60] посвящен изучению различных композитов сурьмы с углеродными материалами. Мы кратко их упомянем, также при-

держиваясь хронологической последовательности. В работе [47] нанокompозит $\text{Sb}-\text{C}$ готовился непосредственным смешением компонентов в шаровой мельнице. Обратимая емкость электрода составляла $610 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В основе процесса лежит, как и в случае чистой сурьмы, в итоге трехэлектронная реакция образования Na_3Sb при разряде ионов натрия. Электрод после 100 циклов сохранял 94% исходной емкости. Показано, что допустима нагрузка до $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. С участием некоторых из авторов работы [47] был изучен более сложный композит $\text{SiC}-\text{Sb}-\text{C}$ с массовым соотношением 20%–70%–10%, приготовленный методом механоактивации [48]. Электрод представляет собой трехслойную систему, состоящую из неактивного карбида кремния, окруженного частицами сурьмы, наружная оболочка состоит из углерода. Удельная емкость лежит в пределах до $500 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В работе [49] для изготовления нанокompозита $\text{Sb}-\text{C}$ применялись углеродные нанотрубки. Высокие результаты были достигнуты в работе [50] с анодным материалом, состоящим из наночастиц сурьмы размером 30 нм, равномерно распределенных на сетке из углеродных волокон диаметром около 400 нм. Электроды обладали способностью длительного циклирования с начальной емкостью $422 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, которая после

300 циклов составляла $350 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В работах [51, 52] при создании анодного композита использовался восстановленный оксид графена в виде листов, на которых равномерно распределялись наночастицы сурьмы. Особо высоких энергетических показателей достигнуто не было.

Композиты Sb–C при различных вариантах структуры частиц активного материала отрицательного электрода [53–60] в основном показывали достаточно хорошие результаты. Это отмечается, в частности, в обзоре Куловой и Скундина [8]. В работе [54] ультратонкий порошок сурьмы помещался (капсулировался) в углеродную микросферу. Такая система позволяла получить высокие эксплуатационные характеристики. Так, например, в работе Ву с соавт. [57] удалось с помощью подобного анодного материала достичь удельной емкости $655 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ с сохранением 93% после 100 циклов. Хорошие результаты были получены в работе [60].

Особый интерес представляли конструкции анодов, позволяющие реализовать высокие значения тока на единицу массы наряду с приемлемой величиной удельной емкости, имея в виду использование натрий-ионных аккумуляторов для транспортных средств. В работе [55] применялась следующая конструкция анодов: на поверхности нанолитов углерода, допированного азотом, закреплялись наночастицы сурьмы. В процессе разряда при плотности тока $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ удельная емкость составляла $220 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ на протяжении 180 циклов. Синтезированные в работе [56] композиты Sb–C имели удельную емкость $430.9 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $50 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ после 100 циклов.

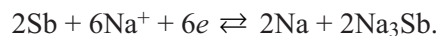
Композит сурьмы с ацетиленовой сажей после 70 циклов при плотности тока $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ сохранял первоначальную емкость, равную $473 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (в пересчете на сурьму это составляет $624 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что близко к теоретической величине для Na_3Sb , равной $660 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) [8, 58]. В работе [59] описана конструкция композита, включающего наночастицы сурьмы, закрепленные на сетке из нановолокон углерода. Обратимая емкость при такой конструкции составляла при плотности тока $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ $542.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и сохранялась на 96.7% после 100 циклов. При плотности тока $3.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ удельная емкость снижалась до $325 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Оксиды и сульфиды сурьмы. Эти соединения в качестве основы анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов изучались в работах [61–64]. При применении оксидов или сульфидов сурьмы суммарная электрохимическая реакция состоит из двух процессов. Так, например, для Sb_2O_3 или Sb_2S_3 :

Conversion \rightleftharpoons formation:



Alloying \rightleftharpoons dealloying:



В очень обстоятельной работе [61] изучено поведение в качестве анодного материала оксида Sb_2O_3 и сульфида Sb_2S_3 в виде композита с углеродом (carbon fiber cloth). Были достигнуты весьма высокие результаты. Для композитов с оксидом сурьмы наблюдалась стабильная емкость $514 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после 500 циклов при плотности тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$, для композитов с сульфидом сурьмы после 650 циклов емкость составляла $736 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при той же величине плотности тока ($0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$). В работе описаны синтезы обоих композитов, а также приготовление углеродного волокна (carbon fibers). Электрохимическое поведение Sb_2O_3 изучалось также в работе [62].

Поведение пленок из другого оксида сурьмы — Sb_2O_4 исследовано Суном с соавторами [63], обратимая емкость в этом случае составляет $896 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Электродная реакция также протекает в две стадии. Следует отметить, что максимальная (теоретическая) удельная емкость составляет ($\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$): для сурьмы — 660, для Sb_2S_3 — 946, для Sb_2O_3 — 1109, для Sb_2O_4 — 1227.

В другой работе китайских авторов [64] для композита Sb_2S_3 –C также достигнуты хорошие показатели: при плотности тока $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ после 100 циклов сохранялась удельная емкость $699.1 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что соответствовало 95.7% от исходной величины при заданной плотности тока. При очень высокой плотности тока, равной $3.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$, удельная емкость составляла $429 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Сплавы сурьмы с оловом. К числу перспективных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов относятся сплавы олова с сурьмой и композиты на их основе. В системе Sn–Sb фактически образуется одна промежуточная фаза SnSb с довольно широкой областью гомогенности, фазовая диаграмма системы и ее термодинамические свойства описаны [65]. Работы, в которых исследовалось анодное поведение сплава SnSb и композитов на его основе, рассмотрены нами ранее при обсуждении термодинамических свойств сплавов системы натрий–олово и перспектив применения олова, его сплавов и соединений в натрий-ионных аккумуляторах [66]. В связи с этим мы ограничимся ссылками на основные экспери-

ментальные работы в этой области [67–74] и укажем обзоры [8–10], где эти работы также кратко комментируются.

Методом дифракционного анализа изучена фазовая диаграмма системы $\text{Na}_x\text{Sb}_y\text{Sn}_{1-x-y}$ (17 составов) при комнатной температуре [75]. Авторы рассматривают сплавы этой системы как перспективный анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов, приводят результаты наиболее успешных экспериментов по циклированию электродов на основе сплава SnSb. Ранее сведения о фазовой диаграмме тройной системы содержались только в двух работах [76, 77] с ограниченным объемом исследований.

Сплавы сурьмы с различными металлами. В ряде работ изучена возможность применения в качестве анодного материала в натрий-ионных аккумуляторах Cu_2Sb [78–80], FeSb_2 [81, 82], NiSb [83], Mo_3Sb_7 [84], AlSb [85], нанокompозита FeSb-TiC-C [86].

Кулова и Скундин [8] отмечают, что сплавы сурьмы с медью, железом, никелем, молибденом, алюминием, изученные в небольшом числе работ, не показали преимуществ по сравнению с сурьмой, ее композитами с углеродом или сплавами на основе соединения SnSb. Нам представляется, что в некоторых работах получены вполне удовлетворительные результаты. Так, например, по данным работы [80] электрод на основе системы $\text{Sb-Cu}_2\text{Sb}$ показал после 120 циклов удельную емкость $485.6 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ с хорошим ее сохранением. Электрод на основе соединения FeSb_2 имел обратимую емкость 540 и 440 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после 130 циклов при плотности тока 36 и 300 $\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно [81]. Нанокompозит FeSb-TiC-C имел хорошие показатели при циклировании при плотности тока до 10 $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ [86].

Заключение

Как и в предыдущих обзорах, посвященных термодинамическому описанию систем, представляющих интерес в качестве отрицательного электрода (анода) литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов: литий–кремний [87], литий–олово [88], литий–сурьма [89], литий–германий [90], натрий–олово [66], — основным содержанием данного обзора является термодинамический анализ сплавов системы натрий–сурьма.

Термодинамические характеристики интерметаллических соединений системы натрий–сурьма изучались методом ЭДС, путем снятия поляризационных кривых для процессов сплавообразования, методом измерения давления насыщенного пара. Полученные различными методами величины изменения энергии

Гиббса и энтальпии образования для соединений Na_3Sb и NaSb вполне удовлетворительно согласуются между собой.

Приводимые очень краткие сведения об исследованиях электрохимического поведения анодных материалов с участием сурьмы хотя и не претендуют на полноту охвата всех опубликованных работ в этой области, тем не менее свидетельствуют о широком размахе исследований и указывают на перспективность дальнейшего совершенствования отдельных конструкций.

Главное достоинство натрий-ионных аккумуляторов по сравнению с литий-ионными заключается в дешевизне исходных материалов, их доступности. Широкое использование наноразмерных структур, новых углеродных материалов делают решаемыми проблемы с интеркаляцией ионов натрия, имеющих существенно большие размеры по сравнению с ионами лития. В более широком плане исследования, направленные на создание перспективных анодных материалов с участием сурьмы, рассмотрены в обзорах [8–10]. Нельзя не отметить, что принципы, заложенные в создание получивших широчайшее распространение литий-ионных аккумуляторов и активно изучаемых натрий-ионных батарей, могут быть распространены и на другие металлы. Уже появились работы, в которых исследуются алюминий-ионные [91] и магний-ионные [92] батареи.

Список литературы

- [1] Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K. B., Carretero-Gonzalez J., Rojo T. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 5884–5901.
- [2] Slater M. D., Kim D., Lee E., Johnson C. S. // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. P. 947–958.
- [3] Pan H., Hu Y.-S., Chen L. // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 2338–2360.
- [4] Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11636–11682.
- [5] Kubota K., Komaba S. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. P. A2538–A2550.
- [6] Kundu D., Tabaie E., Duffort V., Nazar L. F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Bd 54. S. 3431–3448.
- [7] Bommier C., Ji X. // *Isr. J. Chem.* 2015. V. 55. P. 486–507.
- [8] Кулова Т. Л., Скундин А. М. // *Электрохим. энергетика.* 2016. Т. 16. № 3. С. 122–150.
- [9] Kim H., Kim H., Ding Z., Lee M. H., Lim K., Yoon G., Kang K. // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6.1600943. P. 1–38.
- [10] Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3529–3614.

- [11] *Adelheim P., Hartmann P., Bender C.L., Busche M., Eufinger C., Janek J.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 1016–1058.
- [12] *Морачевский А. Г.* // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 7. С. 846–856 [*Morachevskii A. G.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 7. P. 1043–1053].
- [13] *Морачевский А. Г., Демидов А. И.* Термодинамика и электрохимия систем литий–халькоген и натрий–халькоген. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. 203 с.
- [14] *Морачевский А. Г., Демидов А. И.* // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 5. С. 521–536 [*Morachevskii A. G., Demidov A. I.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 5. P. 661–675].
- [15] *Морачевский А. Г., Шестеркин И. А., Буссе-Мачукас В. Б., Клебанов Е. Б., Козин Л. Ф.* Натрий. Свойства, производство, применение / Под ред. А. Г. Морачевского. СПб: Химия, 1992. 342 с.
- [16] *Sangster J., Pelton A. D.* // *J. Phase Equilib.* 1993. V. 14. N 2. P. 250–255.
- [17] *Liu Y., Xu J., Kang Z., Wang J.* // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 569. P. 119–126.
- [18] *Dreval L., Zsornak M., Munchgesang W., Fabrichnaya O., Rafaja D., Martine M.L., Giebelier L., Motylenko M.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 1725–1742.
- [19] *Морачевский А. Г., Быкова М. А., Розова Т. Т.* // *ЖПХ.* 1970. Т. 43. № 7. С. 1611–1612.
- [20] *Egan J. J.* // *High Temper. Sci.* 1985. V. 19. P. 111–125.
- [21] *Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
- [22] *Neuer H., Egan J. J.* // *Ver. Bunsengesell. Phys. Chem.* 1993. N 8. S. 962–966.
- [23] *Клебанов Е. Б., Шестеркина И. И., Морачевский А. Г.* // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 1985. № 2. С. 115–117.
- [24] *Морачевский А. Г., Майорова Е. А., Романченко Н. М.* // *Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах.* Апатиты, 1984. С. 3–35.
- [25] *Морачевский А. Г., Клебанов Е. Б., Шаривкер В. С., Демидов А. И.* // *Электрохимия.* 1987. Т. 23. № 5. С. 698–699.
- [26] *Воронин Г. Ф., Мухамеджанова Н. М., Шыу Н. Т.* // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2: Химия.* 1987. Т. 28. № 5. С. 508–509.
- [27] *Морачевский А. Г., Клебанов Е. Б., Шибаловская И. И.* // *ЖПХ.* 1990. Т. 63. № 2. С. 261–266.
- [28] *Морачевский А. Г., Бочагина Е. В.* // *ЖПХ.* 2000. Т. 73. № 7. С. 1084–1086 [*Morachevskii A. G., Vochagina E. V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2000. V. 73. N 7. P. 1146–1148].
- [29] *Schlesinger M. E.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 8066–8092.
- [30] *Gerassimov Ya. I., Voronin G. F., Shiu N. T.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1969. V. 1. N 5. P. 425–434.
- [31] *Герасимов Я. И., Воронин Г. Ф., Шыу Нгуен Тхак* // Я. И. Герасимов. Избранные труды. Общие вопросы физической химии и термодинамики. Термодинамические основы материаловедения. М.: Наука, 1988. С. 204–213.
- [32] *Воронин Г. Ф.* // *ЖФХ.* 1971. Т. 45. № 7. 2100–2101.
- [33] *Морозова М. П., Большакова Г. А., Лукиных Н. Л.* // *ЖОХ.* 1959. Т. 29. № 9. С. 3144–3145.
- [34] *Воронин Г. Ф., Шыу Нгуен Тхак, Герасимов Я. И.* // *ЖФХ.* 1967. Т. 41. № 6. С. 1468–1471.
- [35] *Ellis B. L., Nazar L. F.* // *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* 2012. V. 16. P. 168–177.
- [36] *Kim S.-W., Seo D.-H., Ma X., Ceder G., Kang K.* // *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 2. P. 710–721.
- [37] *Lee D.-Ju, Park Ju-W., Hasa I., Sun Y.-K., Scrosati B., Hassoun J.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 5256–5261.
- [38] *Dahbi M., Yabuuchi N., Kubota K., Tokiwa K., Komaba S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 15007–15026.
- [39] *Yang S.-B., Dong W., Shen B., Li S., Wang Z. J., Zhang J.-M., Sun W., Zhang Q.* // *Chinese J. Non-ferrous Metals.* 2016. N 5. P. 1054–1064.
- [40] *Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., Palacin M. R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 22–42.
- [41] *Darwiche A., Marino C., Sougrati M., Fraisse B., Stevano L., Monconduit L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 51. P. 20805–20811.
- [42] *Baggetto L., Ganesh P., Sun C.-N., Meisner R.A., Zavadzinski T., Veith G. M.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 7985–7994.
- [43] *He M., Kravchuk K., Walter M., Kovalenko M. V.* // *Nano Lett.* 2014. V. 14. N 3. P. 1255–1262.
- [44] *Bodenes L., Darwiche A., Monconduit L., Martinez H.* // *J. Power Sources.* 2015. V. 273. P. 14–24.
- [45] *Liang L., Xu Y., Wang C., Wen L., Fang Y., Mi Y., Zhou M., Zhao H., Lei Y.* // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 2954–2962.
- [46] *Saubanere M., Yahia M. B., Lemoigno F., Doublet M.-L.* // *J. Power Sources.* 2015. V. 280. P. 695–702.
- [47] *Qian J., Chen Y., Wu L., Cao Y., Ai X., Yang H.* // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 7070–7072.
- [48] *Wu L., Pei F., Mao R., Wu F., Wu Y., Qian J., Cao Y.* // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 87. P. 41–45.
- [49] *Zhou X., Dai Z., Bao J., Guo Y.-G.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 13727–13731.
- [50] *Zhu Y., Han X., Xu Y., Liu Y., Zheng S., Xu K., Hu L., Wang C.* // *ACS Nano.* 2013. V. 7. P. 6378–6386.
- [51] *Zhang Y., Xie J., Zhu T., Cao G., Zhao X., Zhang S.* // *J. Power Sources.* 2014. V. 247. P. 204–212.
- [52] *Nithya C., Gopukumar S.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 10516–10525.

- [53] Wu L., Hu X., Qian J., Pel F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y. // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 323–328.
- [54] Ko Y. N., Kang Y. C. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 12322–12324.
- [55] Zhou X., Zhong Y., Yang M., Hu M., Wei J., Zhou Z. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 12888–12891.
- [56] Fan L., Zhang J., Cui J., Zhu Y., Liang J., Wang L., Qian Y. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 3276–3280.
- [57] Wu L., Lu X., Xiao L., Ai X., Yang H., Cao Y. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 5708–5713.
- [58] Hou H., Yang Y., Zhu Y., Jing M., Pan C., Fang L., Song W., Yang X., Ji X. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 146. P. 328–334.
- [59] Hou H., Jing M., Yang Y., Zhang Y., Song W., Yang X., Chen J., Chen Q., Ji X. // *J. Power Sources.* 2015. V. 284. P. 227–235.
- [60] Wang M., Yang Z., Wang J., Li W., Gu L., Yu Y. // *Small.* 2015. V. 11. N 40. P. 5381–5389.
- [61] Liu S., Cai Z., Zhou J., Zhu M., Pan A., Liang S. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 9169–9176.
- [62] Hu M., Jiang Y., Sun W., Wang H., Jun C., Yan M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 19449–19455.
- [63] Sun Q., Ren Q.-Q., Li H., Fu Z.-W. // *Electrochem. Commun.* 2011. V. 13. P. 1462–1464.
- [64] Hou H., Jing M., Huang Z., Yang Y., Zhang Y., Chen J., Wu Z., Ji X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 19362–19369.
- [65] Johnson B., Agren J. // *Mater. Sci. Technol.* 1986. V. 2. P. 913–916.
- [66] Морачевский А. Г. // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 11. С. 1579–1594 [Morachevskii A. G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 11. P. 1783–1796].
- [67] Darwiche A., Sougrati M., Fraisse B., Stievano L., Monconduii L. // *Electrochem. Commun.* 2013. V. 32. P. 18–21.
- [68] Baggetto L., Hah H.-Y., Jumas J. C., Johnson C. E., Johnson J.A., Keum J. K., Bridges C. A., Veith G. M. // *J. Power Sources.* 2014. V. 267. P. 329–336.
- [69] Ji L., Gu M., Shao Y., Li X., Engelhard M. H., Arey B. W., Wang W., Nie Z., Xiao J., Wang C., Zhang J.-G., Liu J. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 2901–2908.
- [70] Ji L., Zhou W., Chabot V., Yu A., Xiao X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 24895–24901.
- [71] Li L., Seng K.H., Li D., Xia Y., Liu H. K., Guo Z. // *Nano Res.* 2014. V. 7. P. 1466–1476.
- [72] Kim I. T., Kim S.-O., Manthiram A. // *J. Power Sources.* 2014. V. 269. P. 848–854.
- [73] Xiao L., Cao Y., Xiao J., Wang W., Kovarik L., Nie Z., Liu J. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 3321–3323.
- [74] Farbod B., Cui K., Kalisvaart W. P., Kupsta M., Zahiri B., Kohandehghan A., Lotfabad E. M., Li Z., Lubber J., Mitlin D. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. N 5. P. 4415–4429.
- [75] Martine M. L., Parzych G., Thoss F., Giebeler L., Eckert J. // *Solid State Ionics.* 2014. V. 268. P. 261–264.
- [76] Eisenmann B., Klein J. // *Z. Naturforsch.* 1988. Bd 43B. S. 69–71.
- [77] Eisenmann B., Klein J. // *Z. Naturforsch.* 1988. Bd 43B. S. 1156–1160.
- [78] Baggetto L., Allcorn E., Manthiram A., Veith G. M. // *Electrochem. Commun.* 2013. V. 27. P. 168–171.
- [79] Baggetto L., Carroll K. J., Hah H. Y., Johnson C. E., Mullins D. R., Unocic R. R., Johnson J. A., Meng Y. S., Veith G. M. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 7856–7864.
- [80] Nam D.-H., Hong K.-S., Lim S.-J., Kwon H.-S. // *J. Power Sources.* 2014. V. 247. P. 423–427.
- [81] Darwiche A., Toiron M., Sougrati M. T., Fraisse B., Stievano L., Monconduit L. // *J. Power Sources.* 2015. V. 280. P. 588–592.
- [82] Baggetto L., Hah H. Y., Johnson C. E., Bridges C. A., Johnson J. A., Veith G. M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 9538–9545.
- [83] Liu J., Yang Z., Wang J., Gu L., Maier J., Yu Y. // *Nano Energy.* 2015. V. 16. P. 389–398.
- [84] Baggetto L., Allcorn E., Unocic R. R., Manthiram A., Veith G. M. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 11163–11169.
- [85] Baggetto L., Marszewski M., Gorka J., Jaronice M., Veith G. // *J. Power Sources.* 2013. V. 243. P. 699–705.
- [86] Kim I. T., Allcorn E., Manthiram A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 12884–12889.
- [87] Морачевский А. Г., Демидов А. И. // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 4. С. 513–533 [Morachevskii A. G., Demidov A. I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 4. P. 547–566].
- [88] Морачевский А. Г. // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 7. С. 993–1012 [Morachevskii A. G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 7. P. 1087–1105].
- [89] Морачевский А. Г. // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 11. С. 1521–1533 [Morachevskii A. G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 11. P. 1637–1649].
- [90] Морачевский А. Г. // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 10. С. 1236–1247 [Morachevskii A. G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 10. P. 1561–1572].
- [91] Das K. S., Mahapatra S., Lahan H. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 6347–6367.
- [92] Liu Z., Lee J., Xiang G., Glass H. F. J., Keizer E. N., Dutton S., Grey C. P. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 743–746.