

УДК 548.1

ГОМОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ РЯДА $Li_{5n-3}Me_n$

Иванов В.В.

АО «ОКТБ «ОРИОН», Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

Обсуждаются гомологическая модель структурообразования для литийсодержащих сплавов Li_xMe ($Me - Sn, Pb$) и результаты моделирования структур. Получены структуры упорядоченных сплавов – членов одномерного гомологического ряда $Li_{5n-3}Me_n$ ($n = 2 - 6, \infty$). Результаты моделирования структур интерметаллических сплавов подтверждаются известными экспериментальными данными, полученными в системах $Li - Sn$ и $Li - Pb$ для упорядоченных сплавов Li_2Pb, Li_2Sn со структурой ромбоэдрической $P 3m1$ - фазы. Высказано предположение о повышении мерности кристаллографического сдвига для фаз гомологического ряда $Li_{5n-3}Me_n$. Начиная со второго члена ряда их структурообразование характеризуется двумерным или трехмерным кристаллографическим сдвигом в исходной ромбоэдрической структуре. Это косвенно подтверждается изменением характера концентрационной зависимости плотности сплавов Li_xMe при x равным 3,5.

Ключевые слова: структура, структурная гомология, гомологический ряд, литийсодержащие сплавы, упорядоченные твердые растворы

HOMOLOGY MODEL OF THE STRUCTURE FORMATION OF THE ORDERED ALLOYS $Li_{5n-3}Me_n$ SERIES

Ivanov V.V.

J-SC «SDTU «ORION», Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The homology model of the structure formation of the ordered lithium containing alloys Li_xMe ($Me - Sn, Pb$) and the results of the structural modeling were discussed. The structures of the ordered alloys – the members of the one dimension homology $Li_{5n-3}Me_n$ ($n = 2 - 6, \infty$) series were obtained. The structural modeling results for alloys are confirmed by known experimental dates received in $Li - Sn$ and $Li - Pb$ systems for ordered allows Li_2Pb, Li_2Sn with structure of the rhombohedral $P 3m1$ -phase. The supposition about rise of crystallographic displacement dimension for homolog $Li_{5n-3}Me_n$ series was suggested. Since second member of series the structure formation is characterized as a 2D or 3D crystallographic displacement into initial rhombohedral structure. The character alteration of the «concentration – allow density» dependence for Li_xMe at $x = 3,5$ was confirmed this rise.

Keywords: structure, structural homology, homological series, lithium containing allows, ordered solid solutions

Возможность образования упорядоченных литийсодержащих сплавов при электрохимическом окислении-восстановлении электродов на основе сплавов лития с металлами в обратимых источниках тока с апротонными растворами электролитов [1, 2]. В [3 – 6] предложена структурная модель электрохимического внедрения лития в металлы и сплавы из апротонных растворов электролитов. Структурно-комбинаторный анализ возможных структур электродных материалов на основе интерметаллических сплавов состава Li_xMe ($0 < x < 4,5$; $Me = Sn, Pb$) основан на использовании для моделирования структурного фрагмента состава $LiMe$ с соответствующими дополнениями фрагментом $Li_{x-1}Me$ [7]. В результате моделирования образуются структуры гибридных фаз кристаллографического сдвига в случае сплавов вида Li_xMe .

Моделирование возможных структур сплавов

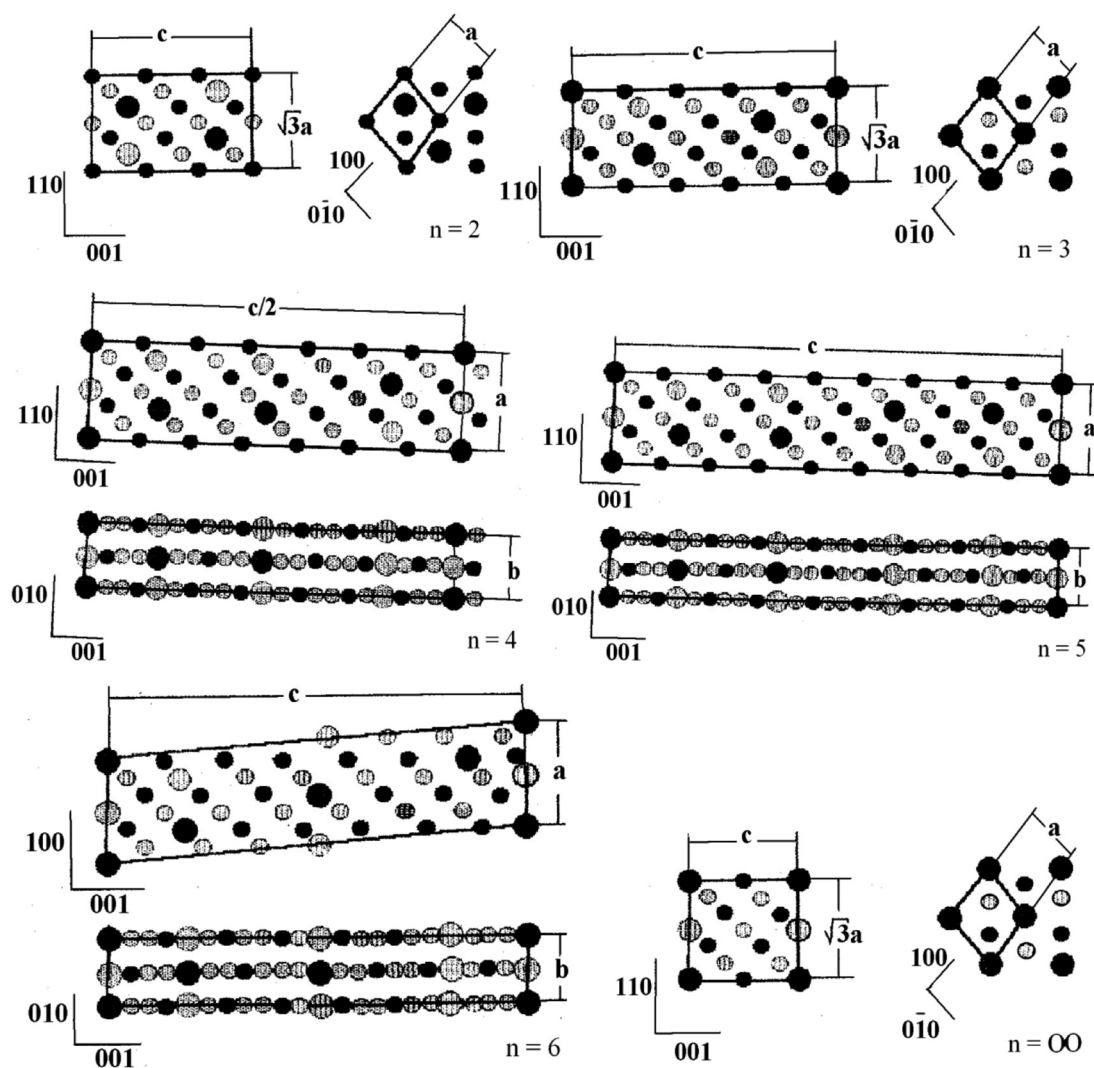
Исходной структурой для моделирования использовали структуру кубического $CsCl$ ($Pm3m, z = 1$). Учитывая, что структуры упорядоченных сплавов $LiSn$ и $LiPb$

описываются структурой ромбоэдрически искаженного $CsCl$ (структурный тип β' - $SbSn, R 3m, z = 6$ в гексагональной установке), рассматривали влияние действия одномерного кристаллографического сдвига на стехиометрию слоев в плоскости (110) ромбоэдрической фазы и стехиометрию образующихся гомологических фаз $Li_{an-b}Me_n$. Установлено закономерное изменение периода идентичности в структурах гомологов ряда $Li_{5n-3}Me_n$ в направлении нормали к плоскостям кристаллографического сдвига. В результате моделирования получено две серии гомологических рядов интерметаллических литийсодержащих фаз [3, 4]. Результаты идентификации кристаллических структур одного из этих рядов – гомологов ряда $Li_{5n-3}Me_n$ ($n = 2 - 6, \infty$) [4] представлены в таблице, а их изображения – на рисунке.

Результаты моделирования структур интерметаллических сплавов в системах $Li - Me$ подтверждаются известными экспериментальными данными, полученными в системах $Li - Sn$ и $Li - Pb$: упорядоченные сплавы Li_2Pb, Li_2Sn с ромбоэдрическими структурами ($P 3m1$) [8 – 11].

Упорядоченные структуры сплавов гомологической серии $Li_{5n-3}Me_n$

Номер гомолога	Состав	Пространственная группа (число формульных единиц в элементарной ячейке)	Кристаллографические позиции для атомов	Относительные метрические параметры элементарной ячейки
1	$Li_2 Me$	$P \bar{3}m1$ ($z = 1$)	Li: 2(d), Me: 1(a)	$a = a_0, c = c_0$
2	$Li_7 Me_2$	$P \bar{3}m1$ ($z = 1$)	Li: 1(a)+2(c)+2*2(d), Me: 2(d)	$a = a_0, c = 3c_0$
3	$Li_4 Me$	$P \bar{3}m1$ ($z = 3$)	Li: 2*2(c)+4*2(d), Me: 1(a)+2(d)	$a = a_0, c = 5c_0$
4	$Li_{17} Me_4$	$C2/m$ ($z = 4$)	Li: 17*4(i), Me: 2(a)+2(b)+ 2*4(i)	$a = 3^{1/2}a_0, b = a_0,$ $c = 14c_0, \beta = 90^\circ$
5	$Li_{22} Me_5$	$C2/m$ ($z = 2$)	Li: 11*4(i), Me: 2(a)+2*4(i)	$a = 3^{1/2}a_0, b = a_0,$ $c = 9c_0, \beta = 90^\circ$
6	$Li_9 Me_2$	$C2/m$ ($z = 2$)	Li: 2(b)+4*4(i), Me: 2(a)+2(d)	$a = 3^{1/2}a_0, b = a_0,$ $c = 7,67c_0, \beta = 85^\circ$
∞	$Li_5 Me$	$P \bar{3}m1$ ($z = 4$)	Li: 4(b)+2*8(c), Me: 4(a)	$a = a_0, c = 2c_0$



Изображения структур членов гомологического ряда $Li_{5n-3}Me_n$. Слева направо химический состав Li_7Me_2 ($n = 2$), Li_4Me ($n = 3$), $Li_{17}Me_4$ ($n = 4$), $Li_{22}Me_5$ ($n = 5$), Li_9Me_2 ($n = 6$) и Li_5Me ($n = \infty$)

Однако структуры реально существующих сплавов с составами $Li_{5n-3}Me_n$ (при $n \geq 3$) уже не могут быть описаны как гомологи одномерного ряда [6]. Структуры $Li_{22}Sn_{5n}$ и $Li_{22}Pb_{5n}$ – кубические (F23), а не моноклинные (C2/m), как это следует из предположения об одномерности кристаллографического сдвига [3 – 6]. Высказанное в работах [4, 6] предположение о повышении мерности кристаллографического сдвига от единицы до двух или трех для структур реально существующих фаз (возможных структурных гомологов двумерных или трехмерных гомологических рядов) косвенно подтверждается изменением характера концентрационной зависимости плотности сплавов Li_xMe ($Me = Sn, Pb$) при $x \approx 3,5$ [12].

Полученные результаты подтверждают структурными данными для известных интерметаллических сплавов до второго гомолога ряда $Li_{5n-3}Me_n$. Для структур сплавов этого ряда с порядковым номером $n \geq 3$ топологический параметр k становится меньше, чем $(1+\tau)$ и не соответствует ограничениям $(1+\tau) < k < (2+\tau)$ (τ – численное выражение золотого сечения) [7]. Данный факт также косвенно подтверждается изменением характера концентрационной зависимости плотности сплавов Li_xSn при $x \approx 3,5$ и существенными энергетическими затратами на зарядной кривой.

Отметим, что методика формирования одномерного гомологического ряда подобна методике, разработанной для одномерных гомологических рядов оксидов металлов с октаэдрическими структурами [13, 14]. Представленная модель структурообразования литийсодержащих сплавов может быть использована при анализе механизма образования структур упорядоченных фаз в системах, где возможно проявление структурной гомологии.

Список литературы

1. Dey A.N. Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. // J. Electrochem. Soc., 1971. – V. 118, № 10. – P. 1547–1549.
2. Wen C.J., Huggins R.A. Thermodynamic study of the lithium-tin system. // J. Electrochem. Soc., 1981. – V. 128, № 6. – P. 1181–1187.
3. Иванов В.В., Калайда В.Г., Ходарев О.Н. Моделирование структур упорядоченных литийсодержащих сплавов одномерного гомологического ряда $Li3n-2Men$. // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 16 с. – Деп. в ВИНТИ 04.08.98, №2512-B98.
4. Иванов В.В., Калайда В.Г., Ходарев О.Н. Моделирование структур упорядоченных литийсодержащих сплавов одномерного гомологического ряда $Li5n-3Men$. // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 18 с. – Деп. в ВИНТИ 04.08.98, №2511-B98.
5. Иванов В.В., Калайда В.Г., Ходарев О.Н. Кристаллохимические особенности структурообразования литийсодержащих сплавов Li_xMe_y ($Me = Sn, Pb; 1 < (x/y) < 3$). // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Мат. 6-ой междунар. конф., 21-23 июня 1999. – Саратов: СГТУ, 1999. – С. 45–47.
6. Иванов В.В., Калайда В.Г. Кристаллохимические особенности структурообразования литийсодержащих сплавов Li_xMe_y ($Me = Sn, Pb; 2 < (x/y) < 5$). // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Мат. 6-ой междунар. конф., 21-23 июня 1999. – Саратов: СГТУ, 1999. – С. 48–49.
7. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
8. Уэдсли А.Д. Неорганические нестехиометрические соединения. // Нестехиометрические соединения – М.: Химия, 1971. – С. 102–200.
9. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. – М.: Мир, 1987/88. – Т. 1. – 408 с.; Т. 2. – 696 с.; Т. 3. – 564 с.
10. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов – М.: Мир, 1977. – Ч. 1. – 420 с.; Ч. 2. – 472 с.
11. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия – М.: МГУ, 1987. – 276 с.
12. Иванов В.В., Калайда В.Г., Ходарев О.Н. Особенности концентрационной зависимости плотности сплавов Li_xMe ($1 < x < 4,5; Me = Sn, Pb$). // Литиевые источники тока: Мат. 6-ой междунар. конф., 19–21 сент. 2000. – Новочеркасск: Набл, 2000. – С. 30.
13. Иванов В.В., Ерейская Г.П., Люцедарский В.А. Прогноз одномерных гомологических рядов оксидов металлов с октаэдрическими структурами // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 4. – С. 781–784.
14. Иванов В.В., Ерейская Г.П. Структурно-комбинаторный анализ одномерных гомологических рядов оксидов переходных металлов с октаэдрическими структурами // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1991. – Т. 27. – № 12. – С. 2690–2691.