

УДК 548.1

## ГОМОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ РЯДА $Li_{3n-2}Me_n$

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  $Li_{3n-2}Me_n$  ( $n = 2 - 6, \infty$ ). Результаты моделирования структур интерметаллических сплавов подтверждаются известными экспериментальными данными, полученными в системах  $Li - Sn$  и  $Li - Pb$ . Получены упорядоченные сплавы  $LiSn$ ,  $LiPb$ ,  $Li_2Pb$  с ромбоэдрическими структурами, сплавы  $Li_7Sn_3$ ,  $Li_5Sn_2$ ,  $Li_3Sn$ ,  $Li_8Pb_3$  и  $Li_{13}Sn_5$  со структурами моноклинных фаз, сплавы  $Li_3Bi$ ,  $Li_3Sb$  и  $Li_3Pb$  с кубическими структурами. Высказано предположение о повышении мерности кристаллографического сдвига от единицы до двух или трех для фаз гомологов  $Li_xMe$  с  $x$  более 3,5. Это косвенно подтверждается изменением характера концентрационной зависимости плотности сплавов.

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

## HOMOLOGY MODEL OF THE STRUCTURE FORMATION OF THE ORDERED ALLOYS $Li_{3n-2}Me_n$ 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  $Li_{3n-2}Me_n$  ( $n = 2 - 6, \infty$ ) series were obtained. The structural modeling results for alloys are confirmed by known experimental dates received in  $Li - Sn$  and  $Li - Pb$  systems. The ordered alloys  $LiSn$ ,  $LiPb$  and  $Li_2Pb$  with rhombohedral structures, alloys  $Li_7Sn_3$ ,  $Li_5Sn_2$ ,  $Li_3Sn$ ,  $Li_8Pb_3$  and  $Li_{13}Sn_5$  with structures of the monoclinic phases, and alloys  $Li_3Bi$ ,  $Li_3Sb$  and  $Li_3Pb$  with cubic structures were obtained, too. The supposition about rise of crystallographic displacement dimension from one to two or free for homolog  $Li_xMe$  with  $x$  more than 3,5. The character alteration of the «concentration – allow density» dependence was confirmed this rise.

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

Упорядоченные литийсодержащие интерметаллические сплавы могут образовываться, в частности, при электрохимическом окислении-восстановлении электродов на основе сплавов лития с металлами в обратимых источниках тока с апротонными растворами электролитов [1, 2]. В работах [3-5] предложена структурная модель электрохимического внедрения лития в металлы и сплавы из апротонных растворов электролитов.

### Моделирование возможных структур сплавов

Исходной структурой для моделирования использовали структуру кубического  $CsCl$  ( $Pm\bar{3}m$ ,  $z=1$ ). Учитывая, что структуры упорядоченных сплавов  $LiSn$  и  $LiPb$  описываются структурой ромбоэдрически искаженного  $CsCl$  (структурный тип  $\beta'$ - $SbSn$ ,  $R\bar{3}m$ ,  $z=6$  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 рядов

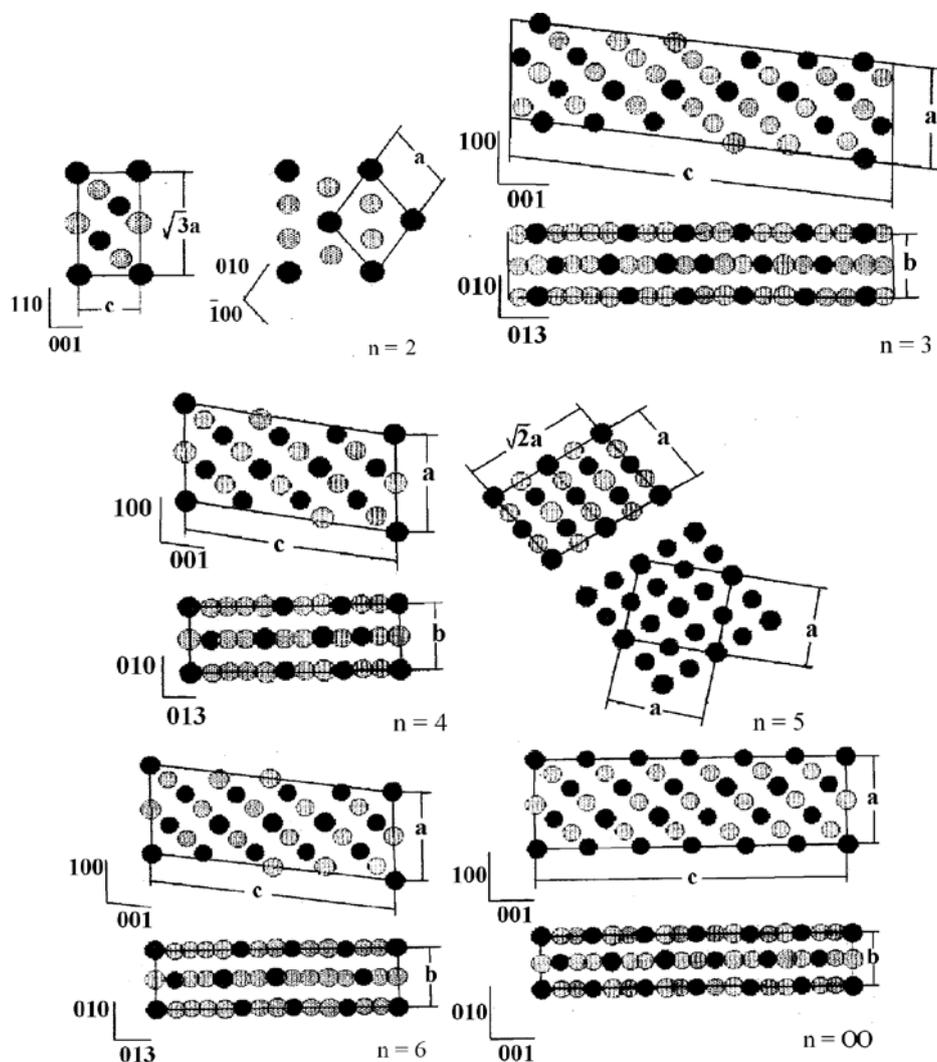
$Li_{3n-2}Me_n$  в направлении нормали к плоскостям кристаллографического сдвига.

В результате моделирования получена серия гомологических рядов интерметаллических литийсодержащих фаз [4 – 6]. Результаты идентификации кристаллических структур гомологов ряда  $Li_{3n-2}Me_n$  ( $n = 2 - 6, \infty$ ) [4] представлены в таблице, а их изображения – на рисунке.

Результаты моделирования структур интерметаллических сплавов в системах  $Li-Me$  [4, 5] подтверждаются известными экспериментальными данными, полученными в системах  $Li - Sn$  и  $Li - Pb$  для упорядоченных сплавов  $LiSn$  и  $LiPb$  ( $R\bar{3}m$ ),  $Li_2Pb$  ( $P\bar{3}m1$ ), сплавов  $Li_7Sn_3$ ,  $Li_5Sn_2$  и  $Li_{13}Sn_5$ ,  $Li_8Pb_3$  с предполагаемыми структурами моноклинных фаз ( $C2/m$ ) и сплавы  $Li_3Bi$ ,  $Li_3Sb$  и  $Li_3Pb$  с кубической структурой ( $Fm\bar{3}m$ ) [7 – 10]. Однако, высказанное в [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  $x \gg 3,5$  [11, 12].

Упорядоченные структуры первой гомологической серии  $Li_{3n-2}Me_n$ 

Номер гомолога	Состав	Пространственная группа симметрии (z)	Кристаллографические позиции для атомов	Относительные метрические параметры элементарной ячейки
1	$LiMe$	$R \bar{3}m$ (z=6)	Li: 3(a) + 3(b) Me: 6(c)	$a = 0,673^{-1/2}a_0$ $c = 3c_0$
2	$Li_2Me$	$P \bar{3}m1$ (z=1)	Li: 2(d) Me: 1(a)	$a = a_0, c = c_0$
3	$Li_7Me_3$	$C2/m$ (z=4)	Li: 7*4(i) Me: 3*4(i)	$a = 3^{1/2}a_0, b = a_0$ $c = 6,67c_0, b = 98^0$
4	$Li_5Me_2$	$C2/m$ (z=4)	Li: 5*4(i) Me: 2(a)+2(d)+4(i)	$a = 3^{1/2}a_0, b = a_0$ $c = 4,67c_0, b = 100^0$
5	$Li_{13}Me_5$	$C2/m$ (z=2)	Li: 2(c) + 6*4(i) Me: 2(a) + 2*4(i)	$a = 3^{1/2}a_0, b = a_0$ $c = 6c_0, b = 90^0$
6	$Li_8Me_3$	$C2/m$ (z=2)	Li: 4*4(i) Me: 2(a)+4(i)	$a = 3^{1/2}a_0, b = a_0$ $c = 3,67c_0, b = 104^0$
∞	$Li_3Me$	$Fm\bar{3}m$ (z=4)	Li: 4(b)+8(c) Me: 4(a)	$a = 0,67(3a_0^2 + 4c_0^2)^{1/2}$



Изображения структур членов гомологического ряда  $Li_{3n-2}Me_n$ . Слева направо: химический состав  $Li_2Me$  (n=2),  $Li_7Me_3$  (n=3),  $Li_5Me_2$  (n=4),  $Li_{13}Me_5$  (n=5),  $Li_8Me_3$  (n=6) и  $Li_3Me$  (n=∞).

Отметим, что методика формирования одномерного гомологического ряда подобна методике, разработанной для одномерных гомологических рядов оксидов металлов с октаэдрическими структурами [13, 14]. Данная модель структурообразования литийсодержащих сплавов может быть использована при анализе и качественной идентификации механизма образования структур упорядоченных фаз во всех 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, N.10. – P.1547-1549.
2. Wen C.J., Huggins R.A. Thermodynamic study of the lithium-tin system // *J. Electrochem. Soc.*, 1981. – V.128, N.6. – P.1181-1187.
3. Иванов В.В., Калайда В.Г., Ходарев О.Н. Моделирование структур упорядоченных литийсодержащих сплавов одномерного гомологического ряда  $\text{Li}_3\text{n}-2\text{Me}_\text{n}$ . // 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  $\text{Li}_5\text{n}-3\text{Me}_\text{n}$  // 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  $\text{Li}_x\text{Me}_y$  ( $\text{Me} - \text{Sn, Pb}$ ;  $1 < (x/y) < 3$ ) // *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  $\text{Li}_x\text{Me}_y$  ( $\text{Me} - \text{Sn, Pb}$ ;  $2 < (x/y) < 5$ ) // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики*: Мат. 6-й междунар. конф., 21-23 июня 1999. – Саратов: СГТУ, 1999. – С.48-49.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах / Пер. с англ. Под ред. М.А. Порай-Кошица и П.М. Зоркого. – М.: Мир, 1987/88. – Т.1. – 408 с.; Т.2. – 696 с.; Т.3. – 564 с.
8. Уэдсли А.Д. Неорганические нестехиометрические соединения // *Нестехиометрические соединения*. – М.: Химия, 1971. – С.102-200.
9. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов – М.: Мир, 1977. – Ч.1. – 420 с.; Ч.2. – 472 с.
10. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: МГУ, 1987. – 276 с.
11. Иванов В.В., Калайда В.Г., Ходарев О.Н. Особенности концентрационной зависимости плотности сплавов  $\text{Li}_x\text{Me}$  ( $1 < x < 4,5$ ;  $\text{Me} - \text{Sn, Pb}$ ) // *Литиевые источники тока*: Мат. 6-ой междунар. конф., 19-21 сент. 2000. – Новочеркасск: Набл, 2000. – С.30.
12. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
13. Иванов В.В., Ерейская Г.П., Люцдарский В.А. Прогноз одномерных гомологических рядов оксидов металлов с октаэдрическими структурами // *Изв. АН СССР. Неорган. 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. Неорган. материалы*. – 1991. – Т.27. – №12. – С. 2690-2691.