

ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ ЛИТИЙ — ХАЛЬКОГЕН И НАТРИЙ — ХАЛЬКОГЕН

А. Г. Морачевский, А. И. Демидов



**А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ,
А. И. ДЕМИДОВ**

**ТЕРМОДИНАМИКА
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ
СИСТЕМ
ЛИТИЙ — ХАЛЬКОГЕН
И НАТРИЙ — ХАЛЬКОГЕН**

МОНОГРАФИЯ

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

Издание второе, исправленное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2019

ББК 24.57я73

М 79

Морачевский А. Г., Демидов А. И.

М 79 Термодинамика и электрохимия систем литий — халькоген и натрий — халькоген: Монография / Под ред. А. А. Поповича. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 204 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3749-8

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 адресована студентам, обучающимся по направлениям подготовки, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии», «Физико-технические науки и технологии», «Технологии материалов». 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.

ББК 24.57я73

Обложка © Издательство «Лань», 2019
Е. А. ВЛАСОВА © А. Г. Морачевский, А. И. Демидов, 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

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 моносульфида 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 натрий – теллур	119
5.2.1. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства теллуридов натрия	119
5.2.2. Термодинамические свойства расплавов системы натрий – теллур	122
5.2.3. Расчёт термодинамических свойств твёрдых фаз на основании данных о жидких сплавах и фазовой диаграмме системы натрий - теллур.....	129
5.2.4. Катодная поляризация теллура в натрий-содержащих расплавах.....	133
5.2.5. Структурные особенности жидких сплавов системы натрий – 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