УДК 541.1+541.01+54-31+541.5

Yurii K. Undalov[1], Evgenii I. Terukov[2] and Alexander V. Bobyl[3]

HOMOLOGOUS SERIES OF CHEMICAL COMPOUNDS OF ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}$) SYSTEM

Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, 26, Politeknicheskaya str., St. Petersburg, 194021, Russia
Electrotechnical University “LETI”, 5, Prof. Popov str., St. Petersburg, 197376. Russia
E-mail: undalov@mail.ioffe.ru

A graph-analytical method for calculation of three homologous series (HS) of chemical compounds (CC) of the ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^2$) system has been developed. One of the members of three HS is a known compound $LiFePO_4$ which is considered as a promising material for the manufacture of Li-ion batteries. The system of chemical elements is presented as a triangular pyramid into corners of which ions of elementary substances Li^+, Fe^{2+}, P^{5+} and O^2 are placed. Directions of interaction between ions of the elementary substances, complex charged clusters (ChCl) and excited (activated) chemical compounds are defined. The identified directions of interaction are unambiguously described by the equations of chemical reactions. Analysis of the system allows us to specify the areas of the pyramid in which three- and four-component CC and ChCl are located depending on the direction of HS development. As a result, it becomes possible to describe the chain of successive interactions of chemical component of the system by the formula of HS of chemical compounds which contains various orthophosphates of lithium and iron, including the compound $LiFePO_4$.

Key words: calculation of the homological series of chemical compounds of the ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}$) system, orthophosphates of lithium and iron, $LiFeP_O4$

Ю.К. Ундалов[1], Е.И. Теруков[2], А.В. Бобыль[3]

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}$)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26
Электротехнический университет «ЛЭТИ», Россия, 197376 Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5
E-mail: undalov@mail.ioffe.ru

Был разработан графо-аналитический способ расчета трех гомологических серий (ГС) химических соединений (ХС) системы ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}$). Одним из членов трех ГС является известное соединение $LiFePO_4$, считающееся перспективным материалом для изготовления Li-ионных аккумуляторов. Система химических элементов представляется треугольной пирамидой, в углы которой помещены ионы элементарных веществ Li^+, Fe^{2+}, P^{5+} и O^{2-}. Определены направления взаимодействия ионов элементарных веществ, сложных заряженных кластеров (ЗК) и возбужденных (активированных) химических соединений. Выявленные направления взаимодействия однозначно описываются уравнениями химических реакций. Анализ системы позволил конкретизировать области пирамиды, в которых располагаются трех- и четырехкомпонентные ХС и ЗК в зависимости от направления развития ГС. В результате появляется возможность описать цепь выявленных последовательно протекающих взаимодействий химических компонент системы формулой ГС химических соединений, в которой существуют различные ортофосфаты лития и железа включая соединение $LiFePO_4$.

Ключевые слова: расчет гомологических серий химических соединений системы ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}$), ортофосфаты лития и железа, $LiFePO_4$.

Введение

Химическое соединение (ХС) $LiFePO_4$ известно как перспективный материал для Li–ионных аккумуляторов [1-4]. Улучшение характеристик материала $LiFePO_4$, используемого в качестве катода для Li-ионных аккумуляторов, на базе системы ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2–}$) требует расширения зоны поиска других неизвестных ХС этой системы [1, 4, 5]. Система ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2–}$), являясь четырех компонентной, считается достаточно сложной для поиска неизвестных ХС. В многокомпонентных системах химических элементов (ХЭ) существуют гомологические серии (ГС) химических соединений. Например, для систем ($Ti^{3+} – Ti^{4+} – O^{2-}$), ($V^{3+} – V^{4+} – O^{2-}$), ($Ba^{2+} – Cu^{2+} – O^{2-}$), ($Fe^{2+} – Fe^{3+} – O^{2-}$) и ($La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}$) эмпирическим путем получены формулы ГС [6-13]. Известно [14], что по мере развития ГС фундаментальные свойства ее членов изменяются закономерно, что способствует поиску новых ХС с заданными свойствами. Для обеспечения успеха поиска новых ХС в много компонентной системе необходимо знать схему (или правило) формирования ГС. Для трех компонентных систем такая схема (или правило) в обобщенном виде описана в работах [15-17][4].

---

[1] Ундалов Юрий Константинович, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., лаб. «Физико-химические свойства полупроводников», Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН e-mail: undalov@mail.ioffe.ru
Yurii K. Undalov, PhD (Eng.), Senior Researcher, lab. “Physics and chemistry of semiconductors”, Ioffe Institute

[2] Теруков Евгений Иванович, д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Электротехнический университет «ЛЭТИ», e-mail: eug.terukov@mail.ioffe.ru
Evgenii I. Terukov, Dr Sci. (Eng.), Professor, Head of laboratory, “Physics and chemistry of semiconductors”, Ioffe Institute, Electrotechnical University “LETI”

[3] Бобыль Александр Васильевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотр., Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, e-mail: bobyl@theory.ioffe.ru
Alexander V, Bobyl, Dr Sci. (Phys.-math.), Leading Scientist, Professor, lab. “Physics and Chemistry of Semiconductors”, Ioffe Institute

Дата поступления – 8 февраля 2017 года

[4] В работе [16] допущены опечатки: вместо выражения (18) «$f_{6jm}^{(n)} = f_{3jp}^{(n)}$» следует читать «$f_{6jm}^{(n)} = f_{6jp}^{(n)}$», вместо выражения (26) «$f_{5jm}^{(n)} = f_{6jm}^{(n)} = f_{4jp}^{(n)} = f_{6jp}^{(n)} = f_{3jp}^{(n)} = f_{3jm}^{(n)}$» следует читать «$f_{2jm}^{(n)} = f_{5jm}^{(n)} = f_{6jm}^{(n)} = f_{4jp}^{(n)} = f_{6jp}^{(n)} = f_{1jp}^{(n)}$»; а в работе [17] во второй строчке Списка литературы вместо «С. 1396» следует читать «С. 1389».

Обоснование способа расчета гомологических серий четырехкомпонентных химических соединений

Синтез многокомпонентных ХС в реальных условиях происходит в результате взаимодействия активированных тем или другим способом компонент шихты. Другими словами, синтез ХС идет только в результате взаимодействия ионов элементарных веществ, заряженных сложных по составу кластеров (ЗК) и (или) активированных (возбужденных) ХС [18, 19]. По этой причине многокомпонентные системы удобно представлять такими фигурами, например, треугольником [15-17] или треугольной пирамидой (в этой работе), в углах которых помещены ионы элементарных веществ.

В настоящей работе выявляются все возможные направления взаимодействия элементарных и более сложных компонент системы, находящихся в заряженном и (или) активированном состояниях. При этом, с точки зрения индивидуального поведения взаимодействующих компонент системы следует считать ионы, сложные ЗК и активированные ХС (в качестве «критических промежуточных» [20] атомных кластеров) химическими индивидами (ХИ).

Если рассматривать возможные направления развития ГС химических соединений, то в трехкомпонентных системах существует два направления [15-17], а в четырехкомпонентных – три направления. В обоих случаях по мере развития ГС состав ее членов изменяется в сторону увеличения содержания только двухкомпонентных ХС (ДХС), которые, правда, сами не являются членами ГС трехкомпонентных ХС (ТХС) и четырехкомпонентных ХС (ЧХС).

В каждой конкретной рассматриваемой системе химических элементов (ХЭ) количество валентных электронов (КВЭ) каждого элементарного компонента соединения считается неизменным. Для упрощения ситуации подразумевается, что рассматриваемые ХС имеют идеальную кристаллическую структуру, определяемую только составом.

В случае двухкомпонентных систем связь (состав ДХС – КВЭ элементарных компонент) оказывается очевидной. В более сложных системах трехкомпонентные ХИ (ТЗК и ТХС) и четырех компонентные ХИ (ЧЗК и ЧХС) находятся только в точках пересечения отрезков, связывающих разные пары неодинаковых менее сложных взаимодействующих ХИ [15-17]. Так, каждой паре ХИ свойственны свои зависимости концентрации ХЭ от их КВЭ, определяемые только ХИ, образующими данную пару. Следовательно, в точке пересечения отрезков, связывающих две пары разных ХИ, должны существовать два неодинаковых сочетания видов такого закона: с одной стороны – зависимости, характерные для одной пары, с другой – для второй. Однако, такое, очевидно, невозможно: в точке пересечения возникает критическая ситуация, которая может разрешиться только в том случае, если в этой точке существует новый более сложный ХИ. В этом случае, должны существовать не две (пересекающиеся) пары ХИ, а четыре пары, общим членом которых является новый более сложный ХИ. Все четыре пары взаимодействующих ХИ обладают разными законами (состав – КВЭ), отличающимися, в свою очередь, от таковых для пересекающихся пар менее сложных ХИ [15]. В соответствии с [15-17] примером могут служить следующие уравнения, отражающие связь химического взаимодействия ХИ и пересечения соответствующих им отрезков в трехкомпонентной подсистеме (Li^+ –Fe^{2+} – O^{2-}), (рисунок 1):

$(Li_2O + Fe^{2+}) = (FeO + 2\cdot Li^+) = ([Li_2FeO]^{2+} = ТЗК_{n=1} = $
$= т.\ 1)\{([Li_2FeO]^{2+} = т.\ 1) + O^{2-}\} = (Li_2O + FeO) = (Li_2FeO_2 = $
$= ТХС_{n=1} = т.\ 2 = X^{***}{}_1)$ (2).

Назначение ТХС и ТЗК, обозначаемых как (X_i) и (Y_i), будет раскрыто ниже.

Аналогично для подсистем (Li^+ – P^{5+} – O^{2-}) и (Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) определяются формулы кластеров в виде (т. 3 – т. 6) - (рисунок 1):

(т. 3 = $ТЗК_{n=1} = [Li_{10}P_2O_5]^{10+}$), (т. 4 = $ТХС_{n=1} = X^{**}{}_2 =$
$= Li_{10}P_2O_{10}$), (т. 5 = $ТЗК_{n=1} = [Fe_5P_2O_5]^{10+}$) и (т. 6 = $ТХС_{n=1} = X^{*}{}_3 =$
$= Fe_5P_2O_{10}$) (3).

Для четырехкомпонентной системы (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) формулы первых кластеров (для трех ГС) в виде т. 7 и т. 8 определятся следующими уравнениями реакций ХИ, отвечающих соответствующим пересекающимся отрезкам (рисунок 1):

$\{(т.\ 1 = 10[Li_2FeO]^{2+}) + 4P^{5+}\} = \{(т.\ 3 = 2[Li_{10}P_2O_5]^{10+}) + 10Fe^{2+}\} =$
$= \{(т.\ 5 = 2[Fe_5P_2O_5]^{10+}) + 20Li^+\} = \{(Y^{***}{}_1 = 10[Li_2Fe]^{4+}) + 2P_2O_5\} =$
$= \{(Y^{**}{}_2 = 2[Li_{10}P_2]^{20+}) + 10FeO\} = \{(Y^{*}{}_3 = 2[Fe_5P_2]^{20+}) + 10Li_2O\} =$
$= (т.\ 7 = ЧЗК_{n=1} = [Li_{20}Fe_{10}P_4O_{10}]^{40+})$ (4),

$\{(5Li_2FeO_2 = т.\ 2 = X^{***}{}_1) + P_2O_5\} = \{(Li_{10}P_2O_{10} = т.\ 4 = X^{**}{}_2) +$
$5FeO\} = \{(Fe_5P_2O_{10} = т.\ 6 = X^{*}{}_3) + 5Li_2O\} = \{(т.\ 7 = ЧЗК_{n=1} =$
$= [Li_{20}Fe_{10}P_4O_{10}]^{40+}) + O^{2-}\} = (т.\ 8 = ЧХС_{n=1} = Li_{10}Fe_5P_2O_{15})$. (5).

Кластеры ЗК и ХС связаны следующими реакциями:

$(ЗК_n + O^{2-} = XC_n)$, $(ТЗК_n + O^{2-} = ТХС_n)$, $(ЧЗК_n + O^{2-} = ЧХС_n)$
и $(Y_i + O^{2-} = X_i)$ (6),

где n - порядковый номер атомного кластера в ГС.

В этом случае, например, справедливо следующее (рисунок 1):

$(Li_2FeO_2 = ТХС_{n=1} = т.\ 2 = X^{***}{}_1) = \{([Li_2Fe]^{4+} = Y^{***}{}_1) + 2O^{2-}\}$ (7).

Аналогичные уравнения можно записать и для взаимосвязи $X^{**}{}_2$ и $Y^{**}{}_2$, а также для $X^{*}{}_3$ и $Y^{*}{}_3$ (рисунок 1).

В [15-17] разработана схема формирования ГС для трехкомпонентных систем ХЭ. Предлагаемый в этих работах способ расчета гомологических серий ТХС основан на выявлении графическим или аналитическим способами цепи последовательно протекающих химических взаимодействий ионов элементарных веществ и более сложных ТЗК и активированных ТХС.

Огромное разнообразие свойств множества ЧХС в системе (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) представляет большой практический интерес при поиске новых материалов, пригодных для использования в качестве электродов в источниках электричества. Попытки определения схемы формирования ГС четырехкомпонентных ХС в обобщенном виде применительно, например, к системе (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) на основе экспериментов (рентгеновских, термодинамических и др.) практически неосуществимы, так как требуют огромного количества достоверных данных. Поэтому предпринятые в работах [15-17] и здесь попытки определить схему формирования ГС, на наш взгляд, могут быть полезны для экспериментаторов, хотя с первого взгляда кажутся формальными.

Цель настоящей работы – определение схемы формирования ГС в четырехкомпонентной системе (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}), членом которых является хорошо известное соединение $LiFePO_4$, используемое в Li–ионных аккумуляторах.

Описание системы (Li^+–Fe^{2+}–P^{5+}–O^{2-})

Предлагаемые в [15-17] принципы, на которых основана схема формирования трехкомпонентных ГС, могут быть использованы и для четырехкомпонентной системы (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) (рисунки 1-5).

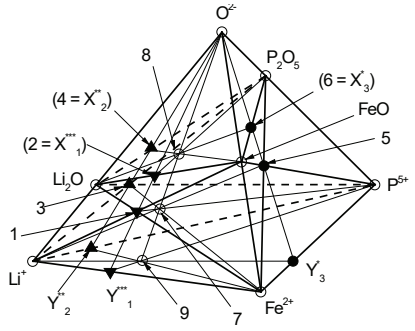


Рисунок 1. Система (Li^+–Fe^{2+}–P^{5+}–O^{2-}). Точка 9 демонстрирует принадлежность кластеров в виде т. 7 и т. 8 всем рем секущим треугольникам (O^{2-}–Y^{***}_1–P^{5+}), (O^{2-}–Y^{**}_2–Fe^{2+}) и (O^{2-}–Y^{*}_3–Li^{+}).

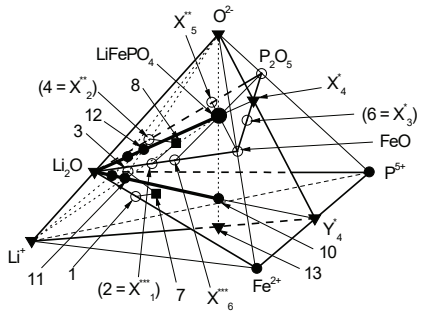


Рисунок 2. Демонстрация расположения ГС, развивающейся в сторону Li_2O и содержащей ($ЧХС_{n=1}$ = $LiFePO_4$, т. 10 = $ЧЗК_{n=1}$, т. 11 = $ЧЗК_{n=2}$ и т. 12 = $ЧХС_{n=2}$). Кластер $LiFePO_4$ находится в ломаном пятиугольнике (FeO–т. 2 – т. 8 – т. 4 – P_2O_5).

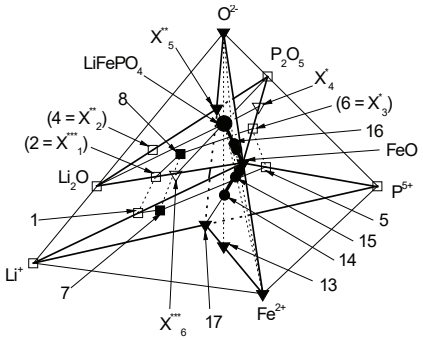


Рисунок 3. Расположения ГС, направленной в сторону FeO и содержащей ($ЧХС_{n=1}$ = $LiFePO_4$, т. 14 = $ЧЗК_{n=1}$, т. 15 = $ЧЗК_{n=2}$ и т. 16 = $ЧХС_{n=2}$). Кластер $LiFePO_4$ находится в ломаном пятиугольнике (Li_2O – т. 2 – т. 8 – т. 6 – P_2O_5).

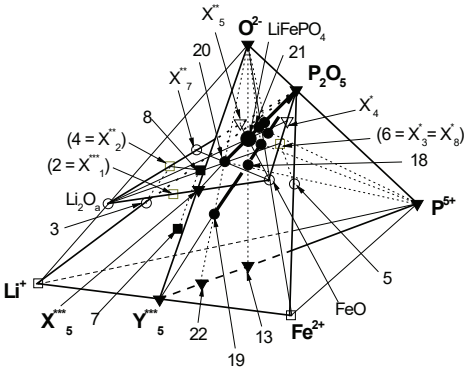


Рисунок 4. Расположения членов ГС, развивающейся в сторону P_2O_5 и содержащей ($ЧХС_{n=2}$ = $LiFePO_4$, т. 18 = $ЧЗК_{n=2}$, т. 19 = $ЧЗК_{n=1}$, т. 20 = $ЧХС_{n=1}$ и т. 21 = $ЧХС_{n=3}$). Кластер $LiFePO_4$ находится в четырехугольнике (P_2O_5 – т. 4 – т. 8 – т. 6).

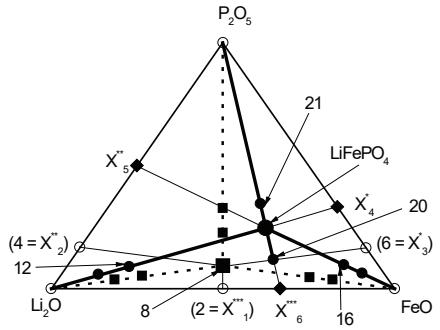


Рисунок 5. Расположение в подсистеме (Li_2O–FeO–P_2O_5) первых трех членов ГС, развивающихся в сторону Li_2O, FeO, P_2O_5 и содержащих $LiFePO_4$ (жирные сплошные линии с черными кружками) и $Li_{10}Fe_5P_2O_{15}$ (жирный пунктир с черными квадратами).

1) Система (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) изображается с помощью треугольной пирамиды, в углах которой расположены ионы Li^+, Fe^{2+}, P^{5+} и O^{2-}. Заряд ионов, представляющих конкретную систему, считается неизменным. Боковыми гранями пирамиды служат подсистемы (Li^+ – Fe^{2+} – O^{2-}), (Li^+ – P^{5+} – O^{2-}) и (Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}), а основанием – (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+}) (рисунок 1).

2) ГС могут развиваться только в сторону Li_2O, FeO и P_2O_5 (рисунки 2-5).

3) Каждая ГС состоит из двух ветвей, развивающихся в сторону одного и того же ДХС: одна ветвь содержит активированные ЧХС, другая – ЧЗК (рисунки 2-4).

4) Подсистема (Li^+ – Fe^{2+} – O^{2-}) (рисунок 1): трехкомпонентные заряженные кластеры ($ТЗК_{n\geq 1}$) m-групп ГС, которые развиваются в сторону FeO, располагаются на отрезке (Li^+ – FeO), кроме Li^+ и FeO, а кластеры $ТХС_{n\geq 1}$ – на отрезке (Li_2O – FeO), кроме Li_2O и FeO [15-17]. Причем, кластеры $ТХС_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 2 – Li_2O), кроме Li_2O, а $ТЗК_{n=1}$ – на отрезке (Li^+ – т. 1), кроме Li^+; кластеры $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 2 – FeO), исключая т. 2 и FeO, а $ТЗК_{n>1}$ – на отрезке (FeO – т. 1), кроме FeO и т. 1.

Кластеры $ТЗК_{n\geq 1}$ p-групп ГС, которые развиваются в сторону Li_2O, располагаются на отрезке (Fe^{2+} – Li_2O), кроме Fe^{2+} и Li_2O, а кластеры $ТХС_{n\geq 1}$ – на отрезке (Li_2O – FeO), кроме Li_2O и FeO. Кластеры $ТХС_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 2 – FeO), кроме FeO; $ТЗК_{n=1}$ – на отрезке (Fe^{2+} – т. 1), кроме Fe^{2+}; $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 2 – Li_2O), исключая т. 2 и Li_2O, а $ТЗК_{n>1}$ – на отрезке (Li_2O – т. 1), кроме Li_2O и т. 1.

5) Подсистема (P^{5+} – Li^+ – O^{2-}) (рисунок 1): кластеры $ТЗК_{n\geq 1}$ m-групп ГС, которые развиваются в сторону Li_2O, располагаются на отрезке (P^{5+} – Li_2O), кроме P^{5+} и Li_2O, а кластеры $ТХС_{n\geq 1}$ – на отрезке (Li_2O – P_2O_5), кроме Li_2O и P_2O_5 [15-17]. Кластеры $ТХС_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 4 – P_2O_5), кроме P_2O_5; $ТЗК_{n=1}$ – на отрезке (P^{5+} – т. 3), кроме P^{5+}; $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 4 – Li_2O), исключая т. 4 и Li_2O, а $ТЗК_{n>1}$ – на отрезке (Li_2O – т. 3), кроме Li_2O и т. 3.

Кластеры $ТЗК_{n\geq 1}$ p-групп ГС, которые развиваются в сторону P_2O_5, располагаются на отрезке (Li^+ – P_2O_5), кроме Li^+ и P_2O_5, а кластеры $ТХС_{n\geq 1}$ – на отрезке (Li_2O – P_2O_5), кроме Li_2O и P_2O_5. Кластеры $ТХС_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 4 – Li_2O), кроме Li_2O; $ТЗК_{n=1}$ – на отрезке (Li^+ – т. 3), кроме Li^+; $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 4 – P_2O_5), исключая т. 4 и P_2O_5, а $ТЗК_{n>1}$ – на отрезке (P_2O_5 – т. 3), кроме P_2O_5 и т. 3.

6) Подсистема (Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) (рисунок 1): кластеры $ТЗК_{n\geq 1}$ m-групп ГС, которые развиваются в сторону P_2O_5, располагаются на отрезке (Fe^{2+} – P_2O_5), кроме Fe^{2+} и P_2O_5, а кластеры $ТХС_{n\geq 1}$ – на отрезке (FeO – P_2O_5), кроме FeO и P_2O_5 [15-17]. Кластеры $ТХС_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 6 – FeO), кроме FeO; $ТЗК_{n=1}$ – на отрезке (Fe^{2+} – т. 5), кроме Fe^{2+}; $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 6 – P_2O_5) исключая т. 6 и P_2O_5, а $ТЗК_{n>1}$ – на отрезке (P_2O_5 – т. 5), кроме P_2O_5 и т. 5.

Кластеры $ТЗК_{n \geq 1}$ р-групп ГС, которые развиваются в сторону FeO, располагаются на отрезке (P^{5+} – FeO), кроме P^{5+} и FeO, а кластеры $ТХС_{n \geq 1}$ – на отрезке (FeO – P_2O_5), кроме FeO и P_2O_5. Кластеры $ТХС_{n = 1}$ находятся на отрезке (т. 6 – P_2O_5), кроме P_2O_5; $ТЗК_{n = 1}$ – на отрезке (P^{5+} – т. 5), кроме P^{5+}; $ТХС_{n > 1}$ – на отрезке (т. 6 – FeO), исключая т. 6 и FeO, а $ТЗК_{n > 1}$ – на отрезке (FeO – т. 5), кроме FeO и т. 5.

Расположение кластеров $ЧЗК_{n = 1}$ на отрезке (Li^+, или Fe^{2+}, или P^{5+} – X_i) в соответствующей ГС определится так: если в построенном секущем треугольнике (O^{2-} – Y_i – Li^+, или Fe^{2+}, или P^{5+}) для соответствующего направления развития ГС (Li_2O, или FeO, или P_2O_5) продолжение линии, соединяющей Li^+, или Fe^{2+}, или P^{5+} с ЧЗК, имеющим в данный момент наименьшее значение “n”, пересекается с продолжением отрезка (Li_2O, или FeO, или P_2O_5 – X_i) или упирается в X_i, то этот ЧЗК является первым в рассматриваемой ГС. Пример аналитического подтверждения сказанного представлено ниже при рассмотрении ГС, развивающейся с сторону P_2O_5 и содержащей $LiFePO_4$.

7) Подсистема (Fe^{2+} – Li_2O – P^{5+}) – (направление развития ГС – Li_2O) изображена в виде треугольника, стороны которого, (Fe^{2+} – Li_2O), (P^{5+} – Li_2O) согласно п.п. 4, 5 и (Fe^{2+} – P^{5+}) содержат только ЗК (рисунки 1, 2). Отрезки (Fe^{2+} – Li_2O) и (P^{5+} – Li_2O) содержат ТЗК, принадлежащие тем ГС, которые развиваются в направлении Li_2O. Кластеры ТЗК отрезка (Fe^{2+} – Li_2O) взаимодействуя с P^{5+}, а отрезка (P^{5+} – Li_2O) – с Fe^{2+} образуют ЧЗК, которые находятся во внутренней области треугольника (Fe^{2+} – Li_2O – P^{5+}) и принадлежат ГС, направленным в сторону Li_2O (рисунок 2).

Так как отрезки (Fe^{2+} – т. 1) и (P^{5+} – т. 3) согласно п. 4 и 5 содержат $ТЗК_{n = 1}$, а отрезки (т. 1 – т.7) и (т. 3 – т. 7) – $ЧЗК_{n = 1}$, то внутренняя область ломаного пятиугольника (Fe^{2+} – т. 1 – т. 7 – т.3 – P^{5+}) содержит $ЧЗК_{n = 1}$. Остальная часть внутренней области подсистемы (Fe^{2+} – Li_2O – P^{5+}) содержит $ТЗК_{n \geq 1}$ (рисунки 1, 2).

8) Аналогично подсистема (Li^+ – FeO – P^{5+}) – (направление развития ГС – FeO) представлена треугольником со сторонами (Li^+ – FeO), (P^{5+} – FeO) согласно п. п. 4, 6 и (Li^+ – P^{5+}), которые содержит только ЗК (рисунки 1, 3). Отрезки (Li^+ – FeO) и (P^{5+} – FeO) содержат ТЗК, принадлежащие тем ГС, которые развиваются в направлении FeO. Кластеры ТЗК отрезка (Li^+ – FeO), взаимодействуя с P^{5+}, а отрезка (P^{5+} – FeO) – с Li^+, образуют ЧЗК, которые находятся во внутренней области треугольника (Li^+ – FeO – P^{5+}) и принадлежат ГС, направленным в сторону FeO (рисунок 3).

Так как отрезки (Li^+ – т. 1) и (P^{5+} – т. 5) согласно п. 4 и 6 содержат $ТЗК_{n = 1}$, а отрезки (т. 1 – т.7) и (т. 5 – т. 7) – $ЧЗК_{n = 1}$, то внутренняя область ломаного пятиугольника (Li^+ – т. 1 – т. 7 – т.5 – P^{5+}) содержит $ЧЗК_{n = 1}$. Остальная часть внутренней области подсистемы (Li^+ – FeO – P^{5+}) содержит $ТЗК_{n \geq 1}$ (рисунки 1, 3).

9) Подсистема (Li^+ – P_2O_5 – Fe^{2+}) – направление P_2O_5 – ограничена сторонами (Li^+ – P_2O_5), (P_2O_5 – Fe^{2+}) согласно п. 5, 6 и (Li^+ – Fe^{2+}), которые содержат только ЗК (рисунки 1, 4). Согласно п. 5 и 6 на отрезках (Li^+ – P_2O_5), (P_2O_5 – Fe^{2+}) находятся ТЗК, принадлежащие ГС, которые направлены в сторону P_2O_5. Кластеры ТЗК отрезка (Li^+ – P_2O_5), взаимодействуя с Fe^{2+}, а отрезка (P_2O_5 – Fe^{2+}) – с Li^+, образуют ЧЗК, которые находятся во внутренней области треугольника (Li^+ – P_2O_5 – Fe^{2+}) и принадлежат ГС, направленным в сторону P_2O_5 (рисунок 4).

Так как отрезки (Li^+ – т. 3) и (Fe^{2+} – т. 5) согласно п. 5 и 6 содержат $ТЗК_{n = 1}$, а отрезки (т. 3 – т.7) и (т. 5 – т. 7) – $ЧЗК_{n = 1}$, то внутренняя область ломаного пятиугольника (Li^+ – т. 3 – т. 7 – т.5 – Fe^{2+}) содержит $ЧЗК_{n = 1}$. Остальная часть внутренней области подсистемы (Li^+ – P_2O_5 – Fe^{2+}) содержит $ТЗК_{n \geq 1}$ (рисунки 1, 4).

10) Учитывая связь ($ЧЗК_n$ + O^{2-} = $ЧХС_n$) согласно (6) также можно заключить следующее (рисунки 1-5): внутренние области ломаных пятиугольников (FeO – т. 2 – т. 8 – т. 4 – P_2O_5) – направление Li_2O, (Li_2O – т. 2 – т. 8 – т. 6 – P_2O_5) – направление FeO и (Li_2O – т. 4 – т. 8 – т. 6 - FeO) – направление P_2O_5 – содержат $ЧХС_{n = 1}$. Остальные внутренние области неправильных четырехугольников (Li_2O – т. 2 – т. 8 – т. 4)), кроме отрезков (т. 2 – т. 8) и (т. 4 – т. 8) – направление Li_2O, области (FeO – т. 2 – т. 8 – т. 6), кроме отрезков (т. 2 – т. 8) и (т. 6 – т. 8) – направление FeO и области (P_2O_5 – т. 4 – т. 8 – т. 6), кроме отрезков (т. 4 – т. 8) и (т. 6 – т. 8) – направление P_2O_5 – содержат $ЧХС_{n \geq 1}$ (рисунки 1-5).

11) Функции ЗК, обозначаемые на рисунках 1-4 точками 1, 3, 5 и 7 одинаковы. Аналогично функции ТХС, обозначенные точками 2, 4, 6 и 8 также одинаковы. Согласно выражениям (1)-(5) все эти кластеры являются основателями, т. е. первыми членами ГС соответствующих трех- (т. 1 – т. 6) и четырехкомпонентных (т. 7 и т. 8) систем (рисунки 1, 5). Причем, только кластер ($ЧЗК_{n = 1}$ = т.7) принадлежит одновременно всем трем ГС, направленным в сторону Li_2O, FeO и P_2O_5, так как является единственной общей точкой всех трех подсистем (Fe^{2+} – Li_2O – P^{5+}), (Li^+ – FeO – P^{5+}) и (Li^+ – P_2O_5 – Fe^{2+}). Все остальные $ЧЗК_n$ (соответствующие $ЧХС_n$ согласно зависимости (6) с таким же значением “n”) находятся в разных подсистемах, содержащих ЧЗК, но располагаются на одном отрезке, включающем O^{2-}, $ЧХС_n$ и все три $ЧЗК_n$, которые относятся к трем направлениям развития ГС (рисунки 2-4).

Таким образом, описание системы (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) позволяет определить расположение в ГС первых кластеров $ЧХС_{n = 1}$ и $ЧЗК_{n = 1}$, что дает возможность оптимально проводить расчет ГС.

Расчет гомологических серий системы (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-})

Согласно работам [15-17] в трехкомпонентных системах (Li^+ – Fe^{2+} – O^{2-}), (Li^+ – P^{5+} – O^{2-}) и (Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) формирование ГС происходит путем цепи чередующихся взаимодействий по следующей схеме:

($ТХС_{n = 1}$ = $ТЗК_{n = 1}$ + O^{2-}), {($ТХС_{n = 1}$ + Li^+, или Fe^{2+}, или P^{5+}) = = $ТЗК_{n = 2}$}, ($ТЗК_{n = 2}$ + O^{2-} = $ТХС_{n = 2}$), {($ТХС_{n = 2}$ + Li^+, или Fe^{2+}, или P^{5+}) = $ТЗК_{n = 3}$} и т.д (8);

и по аналогии в четырехкомпонентной системе (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) по схеме:

($ЧХС_{n = 1}$ = $ЧЗК_{n = 1}$ + O^{2-}), {($ЧХС_{n = 1}$ + Li^+, или Fe^{2+}, или P^{5+}) = $ЧЗК_{n = 2}$}, ($ЧЗК_{n = 2}$ + O^{2-} = $ЧХС_{n = 2}$), {($ЧХС_{n = 2}$ + Li^+, или Fe^{2+}, или P^{5+}) = $ЧЗК_{n = 3}$}, ($ЧЗК_{n = 3}$ + O^{2-} = $ЧХС_{n = 3}$) и т.д (9).

Как и в трехкомпонентной системе [15] каждая ГС в четырехкомпонентной системе (Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}) состоит из двух ветвей: одна ветвь содержит только ЧЗК, а другая – только ЧХС**.** Каждый кластер ЧХС может быть одновременно членом трех ГС, развивающихся в трех направлениях, Li_2O, FeO и P_2O_5. Если принять, что на отрезке (FeO – P_2O_5) находятся кластеры ($ТХС = X^*_i$), на отрезке (Li_2O – P_2O_5) – кластеры ($ТХС = X^{**}_i$), а на отрезке (Li_2O – FeO) – кластеры ($ТХС = X^{***}_i$) (рисунки 1-5), то любое ЧХС как член трех ГС, направленных в сторону Li_2O, FeO и P_2O_5, располагается на пересечении трех отрезков (X^*_i – Li_2O) (рисунки 1, 2, 5), (X^{**}_i – FeO) (рисунки 1, 3, 5) и (X^{***}_i – P_2O_5) (рисунки 1, 4, 5) в зависимости от направления развития ГС, соответственно.

Это означает, что по заданной в обобщенном виде химической формуле «исходного» ЧХС можно получить формулы кластеров X^*_i, X^{**}_i и X^{***}_i также в обобщенном виде.:

{(x·Li_2O + y·FeO) = $Li_{2x}Fe_yO_{(x + y)}$ = X^{***}_i} + z·P_2O_5 = {(x·Li_2O + z·P_2O_5) = $Li_{2x}P_{2z}O_{(x + 5z)}$ = X^{**}_i} + y·FeO = {(y·FeO + z·P_2O_5) = $Fe_yP_{2z}O_{(y + 5z)}$ = X^*_i} + x·Li_2O = «исходное» (ЧХС = $Li_{2x}Fe_yP_{2z}O_{(x + y + 5z)}$) (10).

Значения “x, y, z” в формулах кластеров X^*_i, X^{**}_i и X^{***}_i определяются согласно системе уравнений (10) по

формуле «исходного» (ЧХС = $Li_{2x}Fe_yP_{2z}O_{(x+y+5z)}$), записанной в обобщенном виде.

Согласно (10) для формулы ($ЧХС_{n=1}$ = т. 8 = $Li_{10}Fe_5P_2O_{15}$), взятой из (5), имеем следующее: x = 5, y = 5, z = 1 и значение

(X^{***}_1 = т. 2 = $ТХС_{n=1}$ = $Li_{2x}Fe_yO_{(x+y)}$ = Li_2FeO_2), (X^{**}_2 = т. 4 = $ТХС_{n=1}$ = $Li_{2x}P_{2z}O_{(x+5z)}$ = $Li_{10}P_2O_{10}$) и (X^{*}_3 = т. 6 = $ТХС_{n=1}$ = $Fe_yP_{2z}O_{(y+5z)}$ = $Fe_5P_2O_{10}$) (11),

совпадающие с формулами соответствующих кластеров в (2) и (3). Кластер ($ЧХС_{n=1}$ = т. 8 = $Li_{10}Fe_5P_2O_{15}$) располагается в подсистеме (Li_2O – FeO – P_2O_5) на пересечении отрезков (X^{*}_3 - Li_2O), (X^{**}_2 – FeO) и (X^{***}_1 - P_2O_5) (рисунки 1, 5).

Согласно зависимости (6) формулы кластеров Y^{***}_1, Y^{**}_2 и Y^{*}_3, назначение которых определить расположение отрезков, содержащих ветвь ЧЗК гомологических серий, основанных кластером ($ЧЗК_{n=1}$ = т. 7), выглядят так (рисунок 1):

(Y^{***}_1 = $[Li_2Fe]^{4+}$, (Y^{**}_2 = $[Li_{10}P_2]^{20+}$) и (Y^{*}_3 =$[Fe_5P_2]^{15+}$) (12).

В случае, когда «исходным» ХС является $LiFePO_4$, получим:

x = 1, y = 2, z = 1, (X^{***}_6 = $ТХС_{n=1}$ = $Li_{2x}Fe_yO_{(x+y)}$ = $Li_2Fe_2O_3$), (X^{**}_5 = $ТХС_{n=1}$ = $Li_{2x}P_{2z}O_{(x+5z)}$ = $Li_2P_2O_6$) и (X^{*}_4 = $ТХС_{n=1}$ = $Fe_yP_{2z}O_{(y+5z)}$ = $Fe_2P_2O_7$), (Y^{***}_6 = $[Li_2Fe_2]^{6+}$, (Y^{**}_5 = $[Li_2P_2]^{12+}$) и (Y^{*}_4 = $[Fe_2P_2]^{14+}$) (13).

Кластер $LiFePO_4$ располагается в плоскости (P_2O_5 – т. 4 – т. 8 – т. 6) подсистемы (Li_2O – FeO – P_2O_5) на пересечении отрезков (X^{*}_4 – Li_2O), (X^{**}_5 – FeO) и (X^{***}_6 – P_2O_5) (рисунки 2-5). Ветви ГС, содержащих ЧЗК и отвечающих согласно зависимости (6) тем ГС, которые содержат кластер $LiFePO_4$, находятся на отрезках (Y^{*}_4 - Li_2O), (Y^{**}_5 – FeO) и (Y^{***}_6 - P_2O_5) (рисунки 2-4).

Чтобы выявить графически и аналитически формулы ГС, содержащие $LiFePO_4$, необходимо определить расположение отрезков, на которых будут находиться ЧЗК всех трех ГС, направленных в сторону Li_2O, FeO и P_2O_5. Для этого следует построить три секущие плоскости, которым будут принадлежать оба отрезка, содержащие ЧХС и ЧЗК для каждой из трех ГС. Такими секущими фигурами будут следующие: для направления Li_2O – треугольник (O^{2-} – Y^{*}_4 – Li^{+}), для направления FeO – треугольник (O^{2-} – Y^{**}_5 – Fe^{2+}) и для направления P_2O_5 – треугольник (O^{2-} – Y^{***}_6 – P^{5+}). В этом случае, ЧЗК будут находиться на следующих отрезках: для направления Li_2O – на отрезке (Y^{*}_4 – Li_2O), для направления FeO – на отрезке (Y^{**}_5 – FeO) и для направления P_2O_5 – на отрезке (Y^{***}_6 – P_2O_5). Так как отрезки (O^{2-} – Y_i) в соответствии с (6) содержит соответствующий кластер X_i, то каждый указанный секущий треугольник включает отрезки, содержащие ветви ЧХС и ЧЗК одной и той же ГС и связанные реакцией (6).

Следуя схеме (9), можно определить цепь последовательно протекающих взаимодействий ХИ, определяющих формирование ГС. Эти реакции характеризуются пересекающимися отрезками, связывающими взаимодействующие ХИ, которые принадлежат секущему треугольнику для данного направления развития ГС. В этом случае, ЧХС и ЧЗК, принадлежащие какой–либо ГС, находятся в точке пересечения отрезков, которые ограничены парами различных взаимодействующих ХИ.

Для определения формулы ГС достаточно знать первые ее два члена, ЧХС и ЧЗК с n = 1 и 2. При этом возможны два случая: первый случай, когда «исходным» кластером являются $ЧХС_{n=1}$ и второй случай, когда «исходным» оказывается $ЧХС_{n>1}$. Сравнивая расположение кластеров X^{*}_4, X^{**}_5 и X^{***}_6 относительно кластеров (X^{*}_3 = т. 6), (X^{**}_2 = т. 4) и (X^{***}_1 = т. 2), соответственно, можно заключить, что $LiFePO_4$ располагается в подсистеме (Li_2O – FeO – P_2O_5) в треугольнике (P_2O_5 – т. 8 – т. 6) (рисунки 2-5. Следовательно, в соответствии с п. 10 предыдущей главы в ГС, направленной в сторону P_2O_5, кластер $LiFePO_4$ не будет первым, а в ГС, развивающихся в сторону Li_2O и FeO, окажется первым.

Рассмотрим случай, когда ($LiFePO_4$ = $Li_2Fe_2P_2O_8$ = = $ЧХС_{n=1}$). Расчет идет по схеме (9).

1) Направление Li_2O (секущий треугольник (O^{2-} – Y^{*}_4 – Li^{+}) (рисунок 2):

($ЧХС_{n=1}$ = $Li_2Fe_2P_2O_8$) = ({(Y^{*}_4 = $[Fe_2P_2]^{14+}$) + Li_2O} = = $[Li_2Fe_2P_2O]^{14+}$ = $ЧЗК_{n=1}$) + 7·O^{2-} (14),

($ЧХС_{n=1}$ = $Li_2Fe_2P_2O_8$) + 14·Li^{+} = ({(Y^{*}_4 = $[Fe_2P_2]^{14+}$) + 8·Li_2O} = = $[Li_{16}Fe_2P_2O_8]^{14+}$ = $ЧЗК_{n=2}$) (15),

($ЧЗК_{n=2}$ = $[Li_{16}Fe_2P_2O_8]^{14+}$) + 7·$O^{2-}$ = ({(X^{*}_4 = $Fe_2P_2O_7$) + 8·Li_2O} = = $[Li_{16}Fe_2P_2O_{15}]^{14+}$ = $ЧХС_{n=2}$) (16).

Формулы двух ветвей ГС, направленных в сторону Li_2O, выглядят так:

$Li_{2+14(n-1)}Fe_2P_2O_{1+7n}$ и $[Li_{2+14(n-1)}Fe_2P_2O_{1+7(n-1)}]^{14+}$ (17).

2) Направление FeO (секущий треугольник (O^{2-} – Y^{**}_5 – Fe^{2+}) (рисунок 3):

($ЧХС_{n=1}$ = $Li_2Fe_2P_2O_8$) = ({(Y^{**}_5 = $[Li_2P_2]^{12+}$) + 2·FeO} = $[Li_2Fe_2P_2O_2]^{12+}$ = $ЧЗК_{n=1}$) + 6·O^{2-} (18),

($ЧХС_{n=1}$ = $Li_2Fe_2P_2O_8$) + 6·Fe^{2+} = ({(Y^{**}_5 = $[Li_2P_2]^{12+}$) + 8·FeO} = $[Li_2Fe_8P_2O_8]^{12+}$ = $ЧЗК_{n=2}$) (19),

($ЧЗК_{n=2}$ = $[Li_2Fe_8P_2O_8]^{12+}$) + 6·O^{2-} = ({(X^{**}_5 = $Li_2P_2O_6$) + 8·FeO} = $Li_2Fe_8P_2O_{14}$ = $ЧХС_{n=2}$) (20).

Формулы двух ветвей ГС, направленных в сторону FeO, выглядят так:

$Li_2Fe_{2+6(n-1)}P_2O_{2+6n}$ и $[Li_2Fe_{2+6(n-1)}P_2O_{2+6(n-1)}]^{12+}$ (21).

Случай, когда кластер $LiFePO_4$ в ГС, развивающейся в сторону P_2O_5, не является первым (секущий треугольник (O^{2-} – Y^{***}_6 – P^{5+}) (рисунок 4):

Расчет идет до получения формул $ЧХС_{n=1}$ и $ЧЗК_{n=1}$, т.е. идет в противоположном направлении по сравнению с тем, как указано в схеме (9):

($ЧХС_n$ = $Li_2Fe_2P_2O_8$) = ({(Y^{***}_6 = $[Li_2Fe_2]^{6+}$) + P_2O_5} = = $[Li_2Fe_2P_2O_5]^{6+}$ = $ЧЗК_n$) + 3·O^{2-} (22),

($ЧЗК_n$ = 5·$[Li_2Fe_2P_2O_5]^{6+}$) = + 14·P^{5+} = ({(X^{***}_6 = 5·$Li_2Fe_2O_3$) + + 2·P_2O_5} = $Li_{10}Fe_{10}P_4O_{25}$ = $ЧХС_{n-1}$) + 6·P^{5+} (23),

($ЧХС_{n-1}$ = $Li_{10}Fe_{10}P_4O_{25}$) $^{-}$ = ({(Y^{***}_6 = 5·$[Li_2Fe_2]^{6+}$) + 2·P_2O_5} = $[Li_{40}Fe_{10}P_4O_{10}]^{30+}$ = $ЧЗК_{n-1}$) + 15·O^2 (24),

($ЧЗК_{n-1}$ = $[Li_{40}Fe_{10}P_4O_{10}]^{30+}$) ≠ ({($X^{***}_6$ = 5·$Li_2Fe_2O_3$) + 2·P_2O_5} ≠ $ЧХС_{n-2}$) + P^{5+} (25).

Попытка рассчитать формулу $ЧХС_{n-2}$ не удалась, так как выражение (25) не уравнивается. Кроме этого, по величине Δ_{P2O5} = ($ЧХС_n$ = 5·$Li_2Fe_2P_2O_8$ = 5·$Li_2Fe_2O_3$ + + 5·P_2O_5) – ($ЧХС_{n=1}$ = 5·$Li_2Fe_2P_2O_8$ = 5·$Li_2Fe_2O_3$ + 2·P_2O_5) = = 3·P_2O_5 можно определить, что кластер ($ЧХС_{n=1}$ = = 5·$Li_2Fe_2P_2O_8$ = 5·$Li_2Fe_2O_3$ + 2·P_2O_5) не может уменьшать содержание P_2O_5 в своем составе, чтобы оставаться ЧХС. Все это говорит о том, что $LiFePO_4$ в ГС, направленной в сторону P_2O_5, является вторым членом, т. е. ($LiFePO_4$ = $ЧХС_{n=2}$).

Формулы двух ветвей ГС, развивающихся в сторону P_2O_5, выглядят так:

$Li_{10}Fe_{10}P_{4+6(n-1)}O_{10+15n}$ и $[Li_{10}Fe_{10}P_{4+6(n-1)}O_{10+15(n-1)}]^{30+}$ (26).

На рисунке 5 представлены три ветви гомологических серий ЧХС (сплошные жирные линии с черными кружками), описанных выражениями (17), (21) и (26).

В заключение приведем без вывода формул первых трех ГС (пунктир с черными квадратами (рисунок 5)), основанных ($ЧХС_{n-1}$ = т. 8 = $Li_{10}Fe_5P_2O_{15}$):

$Li_{10}Fe_5P_{2+4(n-1)}O_{5+10n}$ – направление P_2O_5 (27),

$Li_{10}Fe_{5+10(n-1)}P_2O_{5+10n}$ – направление FeO (28),

$Li_{10+20(n-1)}Fe_5P_2O_{5+10n}$ – направление Li_2O (29).

Таким образом, в результате рассчитаны формулы ветвей ЧХС и ЧЗК трех ГС, содержащих $LiFePO_4$. Кроме того, представлены формулы трех ГС ЧХС, которые основаны кластером ($ЧХС_{n-1}$ = т. 8 = $Li_{10}Fe_5P_2O_{15}$).

Заключение

В работе представлен разработанный графоаналитический способ расчета ГС четырехкомпонентных ХС системы ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}$). Для того, чтобы выявить все направления химического взаимодействия активированных компонент системы с целью определения схемы формирования ГС, система представляется треугольной пирамидой, в углах которой помещены ионы ХЭ. Показано, что существование ХС и заряженных кластеров возможно, если они находятся на пересечении отрезков, связывающих пары разных активированных ХИ. Анализ системы ($Li^+ – Fe^{2+} – P^{5+} – O^{2-}$) дал возможность определить, что ГС формируются в результате цепи последовательно протекающих взаимодействий активированных ХИ. Каждое четырехкомпонентное ХС может быть одновременно членом трех ГС, развивающихся в сторону трех ДХС – Li_2O, FeO и P_2O_5. Любая ГС состоит из двух ветвей: одна состоит из ЧХС, другая – из ЧЗК.

Рассчитаны формулы трех ГС, членом которых является хорошо известное соединение $LiFePO_4$. Практический интерес настоящей работы (и в частности, рассчитанных формул ГС) состоит в том, что появляется возможность целенаправленно и обоснованно везти поиск новых формул ХС, фундаментальные свойства которых родственны соединению $LiFePO_4$, и, в то же время, их свойства могут отличаться в более пригодную сторону для применения в Li-ионных аккумуляторах. Для того, чтобы определить нужное направление поиска новых ХС, следует сначала рассчитать и синтезировать ближайшие соседи соединения $LiFePO_4$ в трех ГС. В этом случае, вероятность того, что условия получения новых ХС не будет сильно отличаться от уже известного $LiFePO_4$, наибольшая. Изучение свойств всех этих соседних ХС позволит правильно и с наименьшими финансовыми затратами выбрать подходящую ГС (из трех) и определить нужное направление изменения состава ХС в выбранной ГС.

При этом следует иметь в виду, что протяженность ГС (т. е. количество ее членов $n \geq 1$) зависит от природы химических элементов и от направления ее развития, а существование ХС – от давления и температуры.

Разработанный способ расчета может быть успешно использован для определения формул ГС других четырехкомпонентных систем ХЭ.

Литература

1. *Padhi A. K*., Nanjujhndaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, № 4. P. 1188-1194.

2. *Rao R.P., Reddy M.V., Adams S., Chowdan B.V.R.* Preparation, temperature depended structural, molecular dynamics simulations studies and electrochemical properties of $LiFePO_4$ // Mater. Reseach Bulleten. 2015. V. 66, P. 71-75.

3. *Franger S., Cras F.L., Bourbon C., Rouault H.* Comparison between different $LiFePO_4$ synthesis roules and their influence on its physico-chemical properties // J. Power Sources. 2003. V. 119 – 121, P. 252-257.

4. *Svitan'ko A., Scopets V., Novikova S., Yaroslavtsev S*. The effect of composite formation with oxides on the ion conductivity of NASICON-type $LiTi_2(PO_4)_3$ and olivine-type $LiFePO_4$ // Solid State Ionics. 2015. V. 271, P. 42-47.

5. *Камзин А. С., Бобыль А. В., Ершенко Е. М., Теруков Е. И., Агафонов Д. В., Кудрявцев Е. Н.* Структура и электрохимические характеристикикатодных материалов $LiFePO_4$ для перезаряжаемых Li-ионных батарей // Физика тв. тела. 2013. Т. 55, № 7. С. 1288-1297.

6. *Magneli A., Blomberg-Hansson B., Kihlberg L., Sundkvist G.* Studies on Molybdenum and Molybdenum Wolfram Oxides of the Homologous Series

Me_nO_{3n-1} // Acta Chem. Scand. 1955. V. 9, P.1382 – 1390.

7. *Liborio L. and Harrison N.* Thermodynamics of oxygen defective Magneli phases in rutile: A first–principles study // Phys. Rev. B. 2008. V. 77, P. P. 104104. 10 p.

8. *Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K.* On the existence of a homologous series of $Ba_mCu_{m+n}O_y$ oxides with the cubic structure of the $BaCuO_2$ oxide // Physica C: Superconductivity. 2010. V. 470, Iss. 22. P. 2067-2071. DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013.

9. *Bykova T., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Bykov M., McCammon C., Ovsyannikov S.V., Liermann H.-P., Kupenko L., Chumakov A.I., Rüffer R., Hanfland M*., *Prakapenka V*. Structural complexity of simple Fe_2O_3 at high pressures and temperatures // Nature Communication. 2016. V. 7, № 10661. 17 p. DOI:101038/neomms10661.

10. *Gai P.L., Rao C.N.R*. Vacancy ordering in anion deficiend $LaNiO_3$ // Z. Naturforsh. A, 1975. V. B. 30, N. 18. P. 1092-1093.

11. *Goodenough J.B., Ramasesha S.* Further evidence for the coexistence of localized and itenerant 3d electrons in La_2NiO_4 // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17, N. 3. Pp. 383-390.

12. *Drannan J., Tavares C.P., Steele B.C.H*. An electron microscope investigation of phases in the system La – Ni – O // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17, N 5. P. 621-626.

13. *Савченко В.Ф., Любкина И.Я*. Синтез и электрические свойства двойного оксида лантана и никеля // Неорг. матер. 1986. Т. 22, № 9. С. 1483-1486.

14. *Бутлеров А*. О химическом строении веществ. Ученые записки Казанского университета (отд. физ.-мат. и медиц. наук). 1862. Вып. 1. Отд. 1. С. 1-11.

15. *Ундалов Ю.К*. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, формирование гомологических серий соединений // Журн. неорг. химии. 1998. Т. 43, № 9. С. 1561-1564.

16. *Ундалов Ю.К.* Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, расчет формул гомологических серий // *Журн. неорг. химии.* 1999. Т. 44, № 8. С. 1389-1392.

17. *Ундалов Ю.К*. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, сравнение расчета с экспериментом // *Журн. неорг. химии.* 1999. Т. 44, № 9. С. 1557-1560.

18. *Коулсон Ч.* Валентность / пер. с англ. под ред. Н.Д. Соколова. М.: Мир. 1965. 426 с.

19. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х ч. Ч.1 / пер. с англ. под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Мир. 1988. 555 с.

20. *Еремин Е.Н*. Основы химической кинетики М.: Высшая школа. 1976. 374 с.

References

1. *Padhi A. K*., Nanjujhndaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, № 4. P. 1188-1194.

2. *Rao R.P., Reddy M.V., Adams S., Chowdan B.V.R.* Preparation, temperature depended structural, molecular dynamics simulations studies and electrochemical properties of $LiFePO_4$ // Mater. Reseach Bulleten. 2015. V. 66, P. 71-75.

3. *Franger S., Cras F.L., Bourbon C., Rouault H.* Comparison between different $LiFePO_4$ synthesis roules and their influence on its physico-chemical properties // J. Power Sources. 2003. V. 119 – 121, P. 252-257.

4. *Svitan'ko A., Scopets V., Novikova S., Yaroslavtsev S*. The effect of composite formation with oxides on the ion conductivity of NASICON-type $LiTi_2(PO_4)_3$ and olivine-type $LiFePO_4$ // Solid State Ionics. 2015. V. 271, P. 42-47.

5. *Kamzin A. S., Bobyl A. V., Ershenko E. M., Terukov E. I., Agafonovв D. V., and Kudryavtseva E. N.* Structure and electrochemical characteristics of $LiFePO_4$ cathode materials for rechargeable of Lition batteries // Phys. Solid State. 2013. V. 55, № 7. P. 1385-1394.

6. *Magneli A., Blomberg-Hansson B., Kihlberg L., Sundkvist G.* Studies on Molybdenum and Molybdenum Wolfram Oxides of the Homologous Series

Me_nO_{3n-1} // Acta Chem. Scand. 1955. V. 9, P.1382-1390.

7. *Liborio L. and Harrison N.* Thermodynamics of oxygen defective Magneli phases in rutile: A first–principles study // Phys. Rev. B. 2008. V. 77, P. P. 104104. 10 p.

Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. On the existence of a homologous series of $Ba_mCu_{m+n}O_y$ oxides with the cubic structure of the $BaCuO_2$ oxide // Physica C: Superconductivity. 2010. V. 470, Iss. 22. P. 2067-2071. DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013.

9. *Bykova T., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Bykov M., McCammon C., Ovsyannikov S.V., Liermann H.-P., Kupenko L., Chumakov A.I., Rüffer R., Hanfland M., Prakapenka V.* Structural complexity of simple Fe_2O_3 at high pressures and temperatures // Nature Communication. 2016. V. 7, № 10661. 17 p. DOI:101038/neomms10661.

10. *Gai P.L., Rao C.N.R*. Vacancy ordering in anion deficiend $LaNiO_3$ // Z. Naturforsh. A, 1975. V. B. 30, N. 18. P. 1092-1093.

11. *Goodenough J.B., Ramasesha S.* Further evidence for the coexistence of localized and itenerant 3d electrons in La_2NiO_4 // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17, N. 3. Pp. 383-390.

12. *Drannan J., Tavares C.P., Steele B.C.H*. An electron microscope investigation of phases in the system La – Ni – O // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17, N 5. P. 621-626.

13. *Savchenko V.F., Lyubkina I.Ya.* Synthesis and electric properties of binary lanthanum and nickel oxide // Inorganic Mater. 1986. V. 22, № 9. P. 1483-1486.

14. *Butlerov A.* // On the chemical structure of substances. Scientific notes of Kazan University (DEP. Fiz. – Mat. and medits. Sciences). 1862. Iss. 1. Depart. 1. P. 1-11.

15. *Undalov Yu.K.* Forecasting formulas for multinary chemical compounds: ternary systems; homologous series of compounds // Russian J. Inorganic Chemistry. 1998. V. 43, № 9. P. 1447-1450.

16. *Undalov Yu.K*. Prediction of formulas for multinary chemical compounds: three-component systems and calculation of homologous series // Russian J. Inorganic Chemistry. 1999. V. 44, № 8. P. 1315-1318.

17. *Undalov Yu.K.* Prediction of formulas for multinary chemical compounds for three-component systems: comparison of computation and experiment // Russian J. Inorganic Chemistry. 1999. V. 44, № 9. P. 1479-1482.

18. *Coulson C. A.* Velence. 2nd ed. Oxford: University Press. 1961. 426 p.

19. *Eriemin E.N.* The foundations of chemical kinetics. M. : Higher School. 1976. 374 p.

20. *West R.* Solid State Chemistry and its application. 2nd ed. New York: J. Wiley and Sons. 1985. 742 p.