

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2534>

Поступила в редакцию 02.02.2020

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 537.226

Фазовые равновесия в системе Sn–As–Sb при концентрации олова менее 50 мол.%

©2020 Т. П. Сушкова[✉], Г. В. Семенова, А. В. Шевелюхина, С. В. Канькин, Е. Ю. Проскурина, А. В. Нерушев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Сплавы на основе олова и сурьмы, в том числе SnSb и некоторые другие соединения типа $A^{IV}B^V$, применяются для изготовления анодов Li^+ - и Na^+ -ионных батарей. Использование многокомпонентных твердых растворов позволяет варьировать свойства материала и улучшать технические характеристики анодов. В литературе очень мало информации о твердофазной растворимости в системе Sn–As–Sb, фазовая диаграмма этой системы не изучена. Цель работы заключалась в исследовании политермических сечений SnAs–Sb и SnAs–SnSb с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА) и построении схемы фазовых равновесий в системе Sn–As–Sb в области концентраций олова менее 50 мол.%.

Сплавы политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb получали из предварительно синтезированных бинарных соединений, подвергали гомогенизирующему отжигу и исследовали с помощью методов дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) порошкообразных образцов.

Результаты РФА показали, что все исследованные сплавы представляют собой гетерофазную смесь твердых растворов (SnAs), (SnSb) и α' , где α' – твердый раствор олова в фазе $As_{1-x}Sb_x$. Протяженность твердых растворов на основе бинарных соединений при комнатной температуре менее 10 мол.%. Для нескольких сплавов двух разрезов методом ДТА установлена одинаковая температура начала первого эндотермического эффекта (393 ± 2 °C), которая отвечает протеканию перитектического процесса с участием указанных выше фаз: $L + \alpha' \leftrightarrow (SnAs) + (SnSb)$.

Методом ДТА с учетом данных РФА построены T - x диаграммы политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb. Установлены координаты неинвариантного перитектического равновесия $L + \alpha' \leftrightarrow (SnAs) + (SnSb)$; предложена схема фазовых равновесий в системе Sn–As–Sb в области концентраций олова менее 50 мол.%. Для построения полной схемы фазовых равновесий в тройной системе необходимо дальнейшее исследование разрезов SnAs– Sn_4Sb_3 и Sn_4As_3 – Sn_4Sb_3 .

Ключевые слова: система Sn–As–Sb, твердые растворы, фазовые равновесия.

Для цитирования: Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Шевелюхина А. В., Канькин С. В., Проскурина Е. Ю., Нерушев А. В. Фазовые равновесия в системе Sn–As–Sb при концентрации олова менее 50 мол.%. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 106–115. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2534>

1. Введение

Развитие современных технологий стимулирует исследования в области разработки новых высокоэнергоемких, надежных и долговечных устройств для преобразования и хранения энергии. Многообещающей альтернативой широко применяемым литий-ионным батареям являются натрий- и калий-ионные аккумуляторы,

благодаря большей распространенности соединений натрия и калия в природе, большей экологичности и более низкой стоимости [1–3]. Однако сравнительно низкая плотность энергии и недостаточная циклическая стабильность ограничивают их коммерческое применение [2, 4]. Разработка высокопроизводительных электродных материалов является одним из ключевых вопросов для создания щелочных ионных батарей нового поколения.

✉ Сушкова Татьяна Павловна, e-mail: sushtp@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Аноды на основе сплавов, включающих Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, активно тестируются в последние годы [2, 4–22]. Одним из лучших материалов для изготовления анодов для Li^+ -ионных аккумуляторов (и перспективным для Na^+ -ионных) является интерметаллическое соединение SnSb [4–10]. Этому способствуют два обстоятельства: во-первых, SnSb состоит из двух активных компонентов, взаимодействующих с литием, и в процессах высвобождения и обратного захвата ионов лития участвуют две литийсодержащие фазы. При этом увеличение объема, вызванное образованием более стабильного соединения лития с сурьмой Li_3Sb , компенсируется уменьшением объема за счет выделения пластичного олова, что позволяет избежать значительного изменения объема и разрушения материала анода [5–7]. Во-вторых, фаза SnSb обладает слоистой кристаллической структурой (ромбоэдрическая решетка, группа симметрии $R\text{-}3m$) [23, 24], что позволяет легко интеркалировать ионы щелочного металла в межслоевое пространство.

Слоистую структуру имеют и некоторые другие соединения типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ [25–27], которые также апробируются в роли анодных или интеркалирующих материалов [11–22, 28]. Например, фосфид олова Sn_4P_3 обладает такой же кристаллической решеткой [26], как и SnSb , и является одним из лучших материалов для изготовления анодов Li^+ - и Na^+ -ионных батарей [11–16].

Один из возможных путей улучшения технических характеристик анодов – увеличение числа компонентов системы, применение не индивидуальных соединений, а твердых растворов на их основе. За счет варьирования состава твердого раствора можно существенно расширить диапазон функциональных характеристик материала. Это определяет актуальность исследования характера фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В системе Sn-As-Sb установлено формирование непрерывного ряда твердых растворов $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-Sn}_4\text{As}_3$ и ограниченных твердых растворов замещения на основе SnAs и SnP_3 [29–32]. С учетом того, что соединения Sn_4P_3 , Sn_4As_3 , Sn_4Sb_3 и SnSb имеют одинаковую кристаллическую решетку [24–26], фосфор, мышьяк и сурьма являются электронными аналогами, а размеры атомов As и Sb не сильно отличаются (в системе As-Sb наблюдается неограниченная растворимость [33]), можно ожидать формирование трехкомпонентных твердых растворов и в системе Sn-As-Sb .

Фазовая диаграмма этой системы изучена очень мало. Авторы обзора [34] отмечают, что

в самом раннем исследовании (1919 г.) было высказано предположение о формировании тройного соединения, но его кристаллическая структура не была определена; в более поздних работах образование тройного соединения не было подтверждено, но указывалось на обширную растворимость между ромбоэдрическим SnSb и кубическим SnAs . Таким образом, исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Sn-As-Sb является актуальным.

В бинарных системах, ограничивающих тройную систему Sn-As-Sb , существуют четыре химических соединения. Арсенид состава Sn_4As_3 разлагается перитектически, SnAs плавится конгруэнтно [35]. О составе и структуре двух промежуточных фаз в системе Sn-Sb до сих пор нет единого мнения; все имеющиеся в литературе версии фазовой диаграммы Sn-Sb подробно проанализированы в обзоре [23]. В нашей работе мы опирались на фазовую диаграмму, построенную авторами [24] на основе очень тщательного эксперимента с использованием комплекса современных методов исследования. Согласно [24], SnSb и Sn_4Sb_3 являются инконгруэнтно плавящимися фазами с широкими областями гомогенности.

Цель настоящей работы заключалась в изучении политермических разрезов SnAs-Sb и SnAs-SnSb с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА) и построении схемы фазовых равновесий в системе Sn-As-Sb в области концентраций олова менее 50 мол. %.

2. Экспериментальная часть

Сплавы, составы которых соответствуют политермическим разрезам SnAs-Sb и SnAs-SnSb , получали в два этапа, предварительно синтезируя бинарные фазы прямым сплавлением простых веществ: олова марки Sn-5N (99.999 %), мышьяка As-5N (99.9997 %) и сурьмы Sb-000 (99.99 %). Мышьяк предварительно очищали от оксидов сублимацией в вакууме. Для взятия навесок использовали электронные весы AR2140 (погрешность $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г). Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Трехкомпонентные образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 300 °C в течение 150 ч. Охлаждение – в режиме остывания печи.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ARLX'TRA в геометрии $\Theta\text{-}\Theta$ с фоку-

сировкой по Бреггу–Брентано. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом со следующими характеристиками: максимальная мощность – 2200 Вт; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 0.1541$ нм; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 2}) = 0.1544$ нм. При съемке дифрактограмм шаг составлял 0.04° , время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Для расшифровки дифрактограмм использовали таблицы Картотеки дифракции на порошках Международного центра дифракционных данных (ICDD PDF-2, 2012).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 5 град/мин, используя хромель-алюмелевые термопары. Обработка оцифрованного сигнала термопар производилась при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». В качестве эталона применяли прокаленный оксид алюминия, помещенный в кварцевый вакуумированный сосуд Степанова примерно такого же объема как сосуды с исследуемыми веществами.

В качестве реперов для калибровки установки были взяты простые вещества: олово (232.1°C), теллур (449.7°C) и сурьма (630.9°C) [36]. Погрешность определения температуры не превышала $\pm 2^\circ$. Так как сплавы исследуемой системы склонны к значительному переохлаждению, температуру фазовых превращений определяли по кривым нагревания.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы некоторых сплавов политермического разреза SnAs–Sb. При малом содержании сурьмы в

образцах на дифрактограммах наблюдаются рефлексы трех фаз: твердых растворов на основе моноарсенида олова (SnAs), моноарсенида сурьмы (SnSb) и твердого раствора олова в фазе $\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x(\alpha')$. Так как сплав, содержащий 10 мол.% Sb, не был однофазным (рис. 1а), можно заключить, что вдоль разреза SnAs–Sb протяженность твердого раствора на основе моноарсенида олова при комнатной температуре менее 10 мол.%.

Смещение рефлексов при изменении состава сплавов указывает на формирование твердого раствора на основе SnAs, что более наглядно можно проследить по увеличению межплоскостных расстояний и параметра кубической решетки (табл. 1). Для образцов, в составе которых более 50 мол.% сурьмы, рефлексов (SnAs) мало и они имеют крайне низкую интенсивность, так как в этих сплавах (SnAs) образуется лишь в процессах вторичной либо третичной кристаллизации, и его количество очень мало.

Линии, соответствующие твердому раствору (SnSb), смещенные в сторону больших углов в результате замещения атомов сурьмы на меньшие по размеру атомы мышьяка, присутствуют на дифрактограммах всех образцов.

Для всех сплавов линия со 100 %-ной интенсивностью принадлежит твердому раствору α' . Количество рефлексов этой фазы увеличивается по мере повышения содержания сурьмы в сплавах. Значительное смещение линий при изменении состава образцов указывает на сильное изменение состава этой фазы, что связано с изменением направления коннод, соединяющих точку расплава и состав кристаллизующейся из него α' -фазы.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния (d , нм) и параметр решетки (a , нм) твердого раствора на основе SnAs, присутствующего в сплавах разреза SnAs–Sb

SnAs		Состав (мол. д. Sb) сплавов разреза SnAs–Sb				
hkl	d	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
111	0.3306	0.3308				
200	0.2862	0.2869				
220	0.2024	0.2042	0.2054	0.2045	0.2045	
311	0.1726	0.1730	0.1749	0.1752		
222	0.1652	0.1655		0.1686		
400	0.1431	0.1433	0.1470		0.1473	0.1474
331	0.1312	0.1319	0.1332	0.1332	0.1332	0.1349
420	0.1280	0.1281		0.1299		
422	0.1168	0.1170	0.1198	0.1198	0.1196	
511	0.1101	0.1102	0.1113	0.1134		
Параметр решетки, a	0.5725	0.5735	0.5799	0.5824	0.5900	0.5977

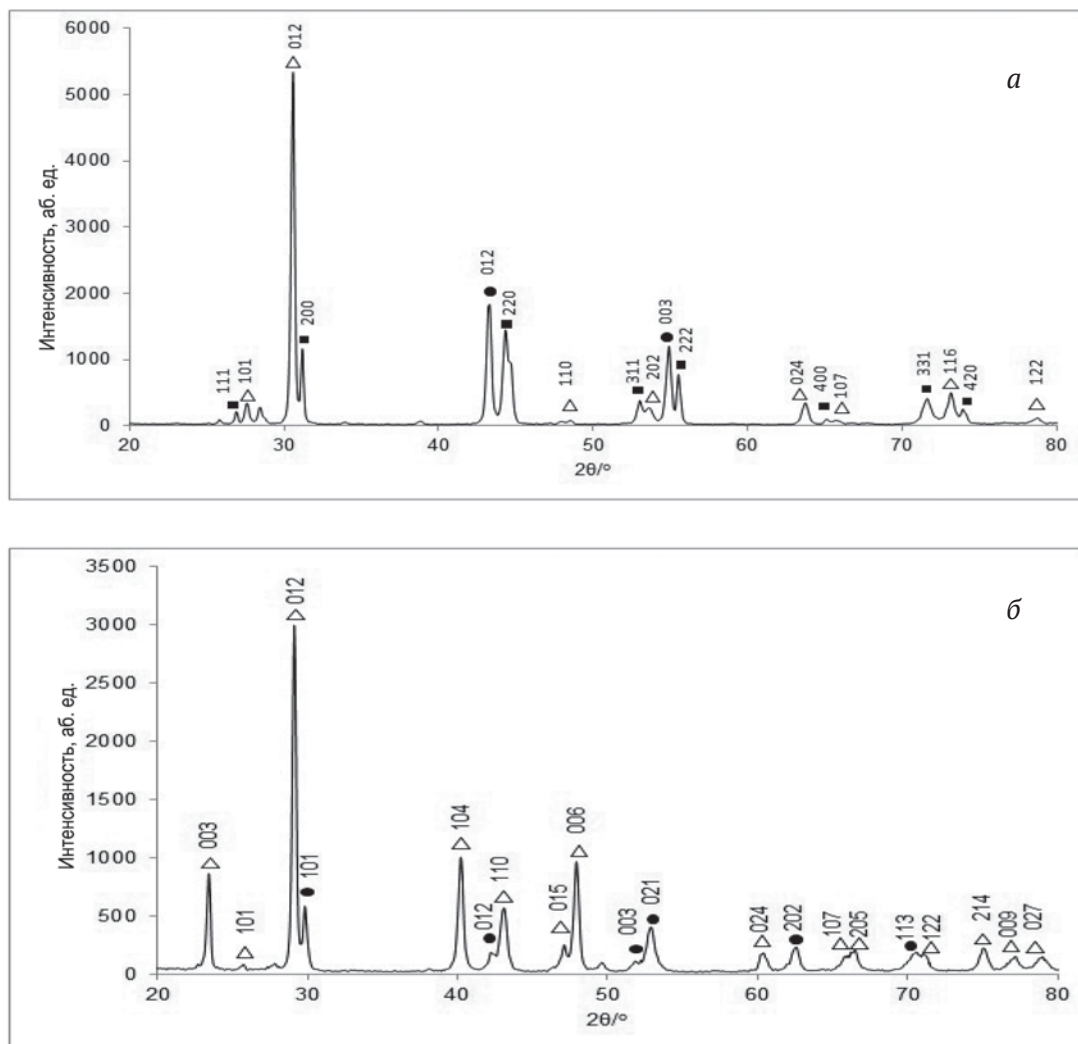


Рис. 1. Диффрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–Sb: а – 0.10, б – 0.70 мол.д. Sb. Обозначения: ● – (SnSb), ■ – (SnAs), Δ – α'

Исследование второго политермического разреза SnAs–SnSb методом РФА показало, что в образцах также присутствуют три твердых раствора: (SnAs), (SnSb) и α' (рис. 2). Рефлексы (SnAs) доминируют в образцах, содержащих менее 20 мол.% SnSb (рис. 2а), затем их интенсивность и количество уменьшаются, и наиболее интенсивные линии принадлежат твердому раствору (SnSb) (рис. 2б). В табл. 2 приведены результаты расчета параметра решетки твердого раствора на основе моноарсенида олова. Оценить состав твердого раствора по закону Вегарда невозможно, так как SnAs и SnSb обладают кристаллическими решетками разного типа.

Рефлексы фазы α' наблюдаются на диффрактограммах всех образцов, но их количество и интенсивность относительно невелики. Судя по отсутствию однофазных сплавов, твердофазная

растворимость вдоль разреза SnAs–SnSb при комнатной температуре менее 5 мол.%.

По данным дифференциального термического анализа для нескольких образцов изученных разрезов была зафиксирована примерно одинаковая температура первого эндотермического эффекта 393 ± 2 °C (рис. 3). Для правильной интерпретации экспериментальных данных ДТА и построения T - x диаграмм разрезов необходимо рассмотреть пути кристаллизации сплавов.

На рис. 4 представлена развертка T - x у проекции диаграммы тройной системы с ограничивающими ее бинарными системами. Политермический разрез SnAs–Sb пересекает два поля первичной кристаллизации: твердого раствора на основе SnAs и твердого раствора α' . У сплавов, составы которых соответствуют отрезку ab , первичная кристаллизация соответствует процессу $L \leftrightarrow$ (SnAs); вторичная кристал-

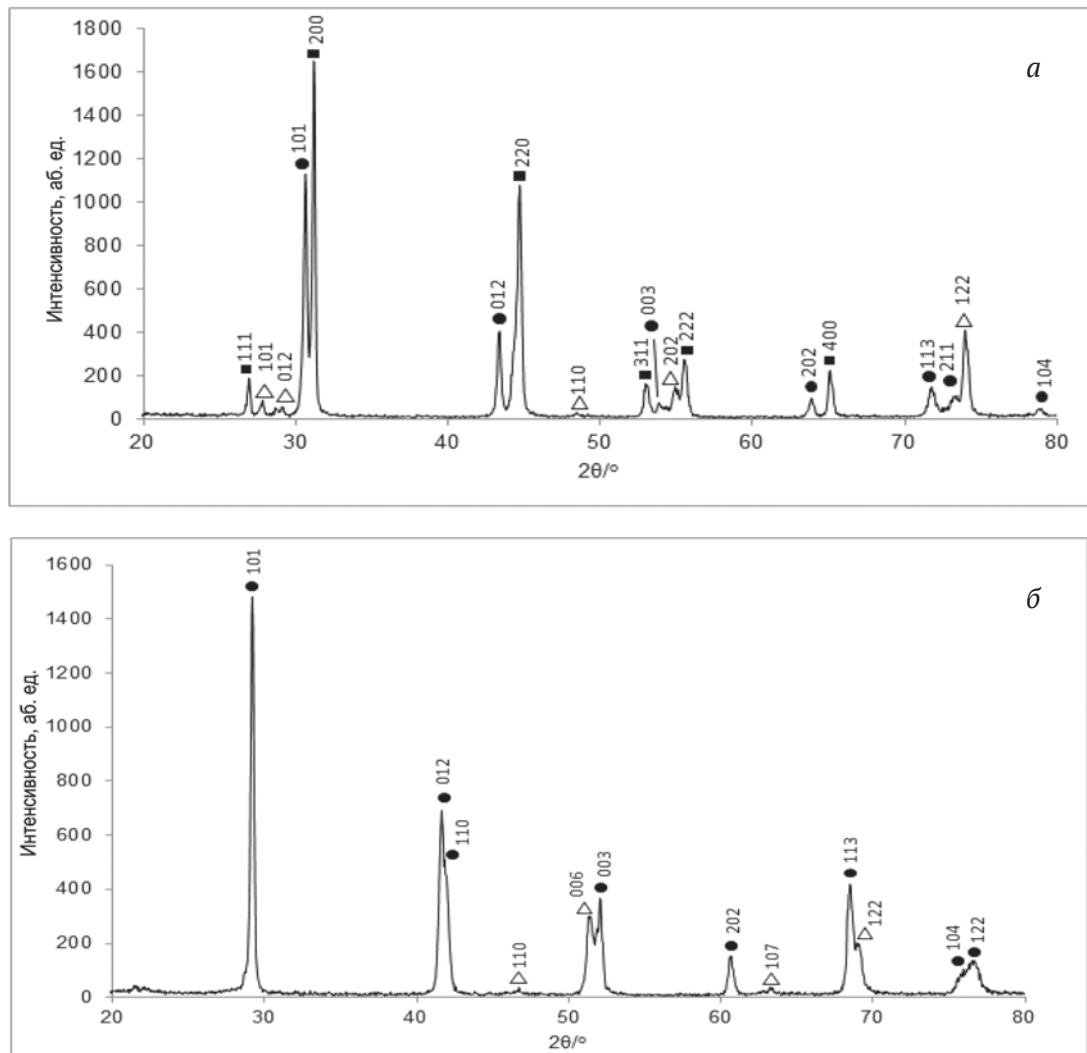


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–SnSb: а – 0.05; б – 0.90 мол.д. SnSb. Обозначения: ● – (SnSb), ■ – (SnAs), Δ – α'

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (d , Å) и параметр решетки (a , Å) твердого раствора на основе SnAs, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SnSb

SnAs		Состав (мол. д. SnSb) сплавов разреза SnAs – SnSb					
hkl	d	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60
111	0.3306	0.3306	0.3306				
200	0.2862	0.2865	0.2866	0.2876			
220	0.2024	0.2026	0.2029	0.2028	0.2040	0.2043	
311	0.1726	0.1728		0.1729	0.1740	0.1753	0.1758
222	0.1652	0.1654	0.1654			0.1680	0.1687
400	0.1431	0.1433	0.1434	0.1437	0.1437	0.1439	
331	0.1313	0.1316	0.1317				
Параметр решетки, a	0.5725	0.5730	0.5732	0.5742	0.5780	0.5829	0.5909

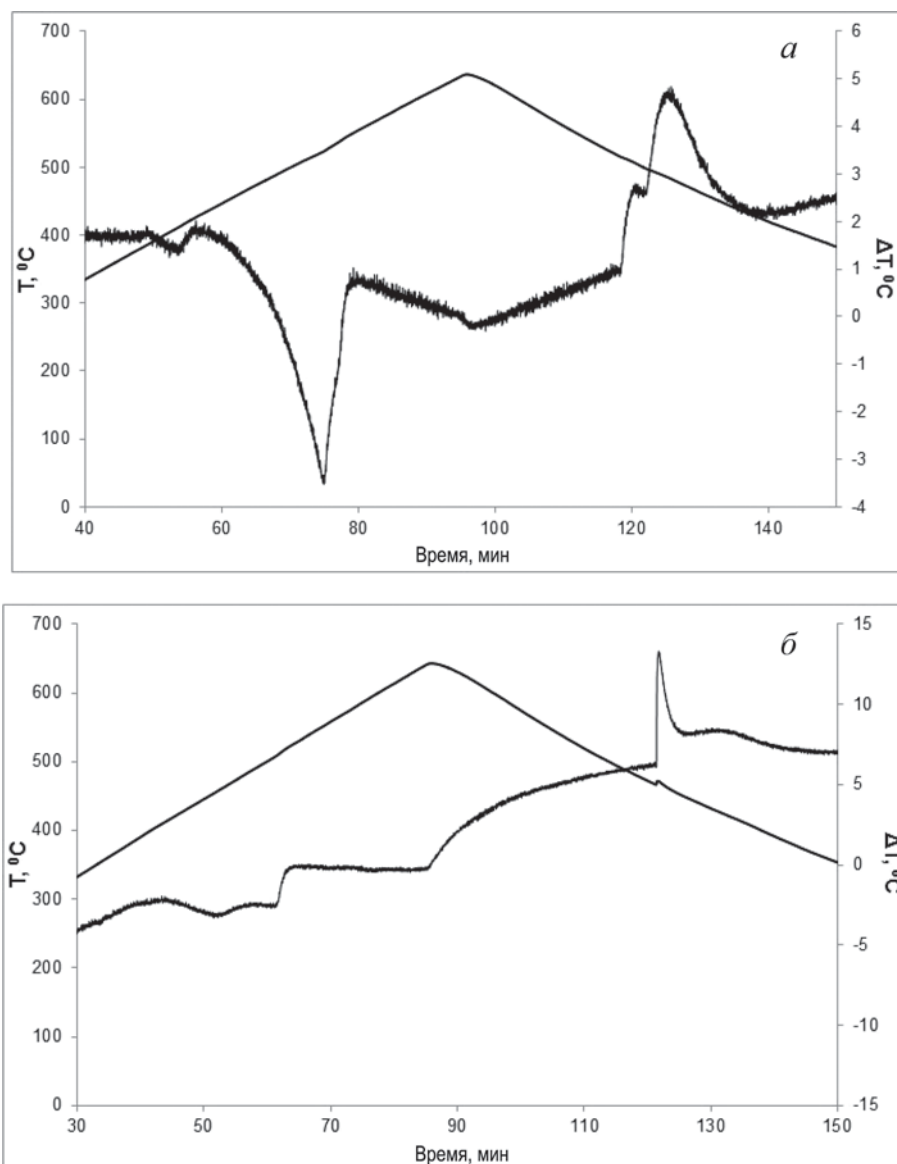


Рис. 3. Термограммы сплавов $(\text{SnAs})_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$ (а) и $(\text{SnAs})_{0.4}(\text{SnSb})_{0.6}$ (б)

лизация идет вдоль линии e_1U_1 ($L \leftrightarrow (\text{SnAs}) + \alpha'$); заканчивается процесс кристаллизации в точке U_1 . У сплавов, составы которых лежат на отрезке bc , первично кристаллизуется твердый раствор α' (его состав у разных сплавов неодинаков); затем фигуративная точка расплава попадает либо на кривую e_1U_1 , либо на кривую p_2U_1 , вдоль которой протекает перитектический процесс $L + \alpha' \leftrightarrow (\text{SnSb})$. У одного из составов вторичная кристаллизация отсутствует, после первичной кристаллизации фигуративная точка попадает сразу в т. U_1 .

Таким образом, для всех сплавов разреза $\text{SnAs}-\text{Sb}$ кристаллизация завершается в т. U_1 , которая лежит за пределами трапеции $\text{As}-\text{SnAs}-$

$\text{SnSb}-\text{Sb}$. Именно этой точке отвечает температура 393 ± 2 °С, при которой будет осуществляться перитектическое превращение $L + \alpha' \leftrightarrow (\text{SnAs}) + (\text{SnSb})$. На T -х диаграммах политермических разрезов (рис. 5) точке U_1 соответствует горизонталь, ниже которой находятся только твердые фазы.

Политермический разрез $\text{SnAs}-\text{SnSb}$ также пересекает поля первичной кристаллизации твердых растворов (SnAs) и α' . Последовательность процессов кристаллизации сплавов, составы которых принадлежат отрезкам ad и df такая же, как у сплавов отрезков av и vc на разрезе $\text{SnAs}-\text{Sb}$ соответственно. T -х диаграмма разреза $\text{SnAs}-\text{SnSb}$ представлена на рис. 5б. Вторая

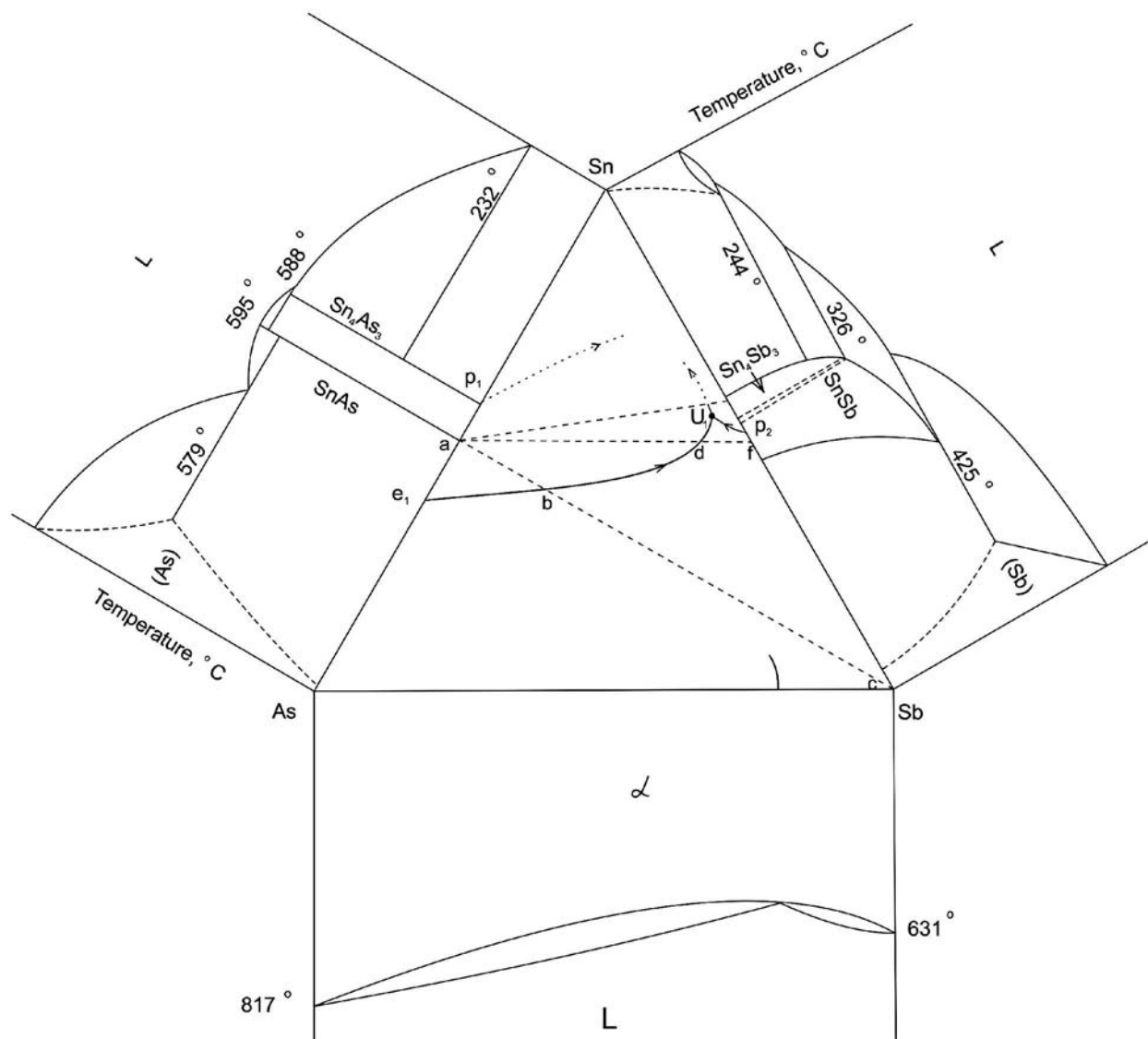


Рис. 4. Схема фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–Sb

горизонталь при температуре 408 ± 2 °C обусловлена тем, что после первичной кристаллизации (SnAs) фигуративная точка расплава попадает в одну и ту же точку (т. d) моновариантной кривой e_1U_1 , и вторичная кристаллизация у нескольких сплавов начинается при одной и той же температуре.

Пересечение ветвей ликвидуса на T - x диаграммах разрезов (рис. 5б) соответствует точкам b и d на кривой e_1U_1 (рис. 4). Таким образом, экспериментальные данные ДТА позволяют установить координаты линии моновариантного равновесия e_1U_1 . Эта кривая пересекает разрез SnAs–Sb при температуре 500 ± 2 °C и составе $(\text{SnAs})_{0.70}\text{Sb}_{0.30}$, а разрез SnAs–SnSb – при температуре 408 ± 2 °C и составе $(\text{SnAs})_{0.10}(\text{SnSb})_{0.90}$.

Из точки U_1 (рис. 4) выходит линия, разделяющая поля первичной кристаллизации фаз (SnAs) и (SnSb), вдоль которой осуществляется эвтектический процесс $L \leftrightarrow (\text{SnAs}) + (\text{SnSb})$. Этот процесс должен заканчиваться в точке четырехфазного равновесия, характер которого невозможно установить без исследования политермических разрезов SnAs– Sn_4Sb_3 и Sn_4As_3 – Sn_4Sb_3 .

Если предположить, что между Sn_4As_3 и Sn_4Sb_3 образуется непрерывный твердый раствор (а это весьма вероятно, учитывая одинаковую кристаллическую структуру и небольшую разницу параметров решетки), то вторая точка четырехфазного равновесия U_2 будет соответствовать перитектическому процессу $L + (\text{SnAs}) \leftrightarrow (\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}(\text{Sn}_4\text{Sb}_3)_x + (\text{SnSb})$.

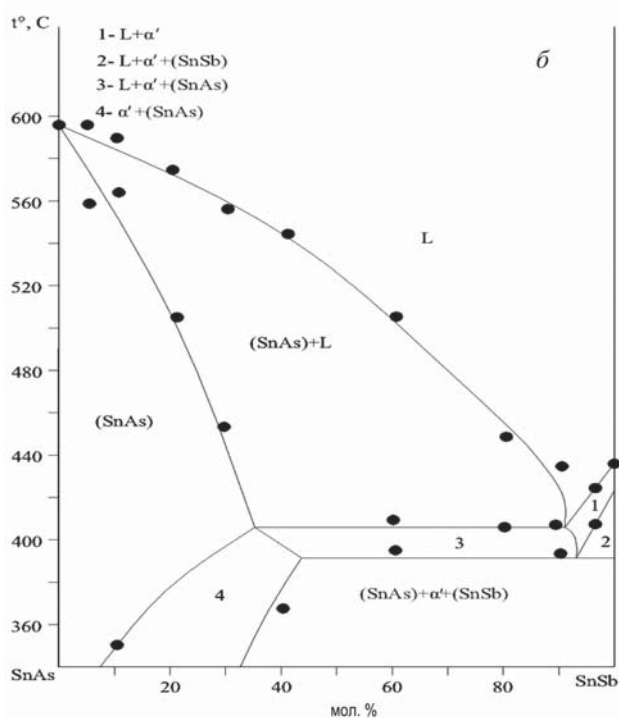
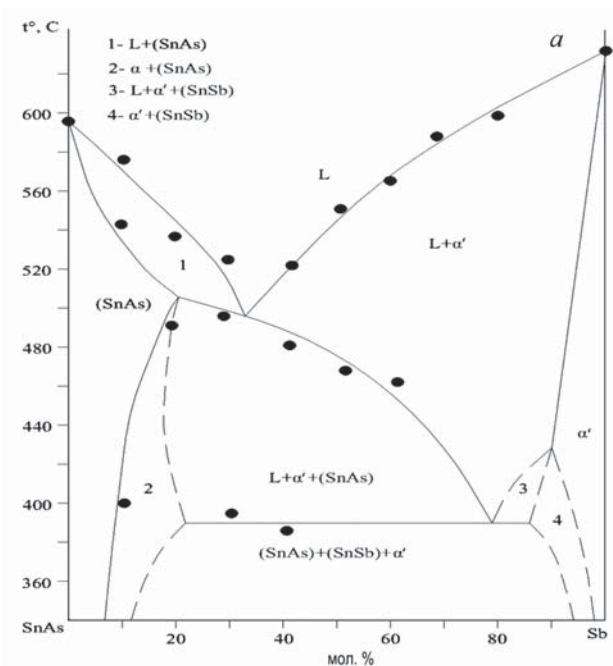


Рис. 5. T - x диаграммы политермических разрезов SnAs – Sb (а) и SnAs – SnSb (б)

4. Выводы

Результаты исследования политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb методом рентгенофазового анализа показали, что все сплавы представляют собой смесь трех фаз – твердых растворов, образующихся на основе соединений SnAs, SnSb и за счет растворения олова в

фазе $As_{1-x}Sb_x$ (α'). Протяженность твердого раствора на основе моноарсенида олова вдоль разреза SnAs–Sb при комнатной температуре менее 10 мол.%; вдоль разреза SnAs–SnSb твердофазная растворимость менее 5 мол.% с обеих сторон. На основании данных дифференциального термического анализа с учетом результатов РФА построены T - x диаграммы политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb. Установлено существование в тройной системе Sn–As–Sb при температуре 393 ± 2 °C нонвариантного перитектического равновесия $L + \alpha' \leftrightarrow (SnAs) + (SnSb)$. Для построения полной схемы фазовых равновесий в тройной системе необходимо исследование политермических разрезов SnAs– Sn_4Sb_3 и Sn_4As_3 – Sn_4Sb_3 .

Благодарности

Рентгенофазовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Hu Y., Lu Y. 2019 Nobel Prize for the Li-ion batteries and new opportunities and challenges in Na-ion batteries. *ACS Energy Letters*. 2019;4(11): 2689–2690. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02190>
- Song K., Liu C., Mi L., Chou S., Chen W., Shen C. Recent progress on the alloy-based anode for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries. *Small*. 2019;334: 1903194. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201903194>
- Kulova T. L., Skundin A. M.. From lithium-ion to sodium-ion battery. *Russian Chemical Bulletin*. 2017;66(8): 1329–1335. DOI: [10.1002/sml.20190319410.1007/s11172-017-1896-3](https://doi.org/10.1002/sml.20190319410.1007/s11172-017-1896-3)
- Jing W. T., Yang C. C., Jiang Q. Recent progress on metallic Sn- and Sb-based anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020; Advance Article. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA11782B>
- Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Reviews on Advanced Material Science*. 2011;27: 14–24. Available at: <http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no12711/kamali.pdf>
- Wachtler M., Winter M., Besenhard J. O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *Journal of*

- Power Sources*. 2002;105: 151–160. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00934-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00934-X)
7. Wachtler M., Besenhard J.O., Winter M. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*. 2001;94: 189–193. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00585-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00585-1)
8. Xie H., Tan X., Lubner E.J., Olsen B.C., Kalisvaart W. P., Jungjohann K. L., Mitlin D., Buriak J. M. β -SnSb for sodium ion battery anodes: phase transformations responsible for enhanced cycling stability revealed by in situ TEM. *ACS Energy Letters*. 2018;3(7): 1670–1676. DOI: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00762>.
9. Li H., Wang Q., Shi L., Chen L., Huang X. Nanosized SnSb Alloy Pinning on hard non-graphitic carbon spherules as anode materials for a Li-ion battery. *Chemistry of Materials*. 2002;14(1): 103–108. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm010195p>
10. Huang B., Pan Z., Su X., An L. Tin-based materials as versatile anodes for alkali (earth)-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2018;395: 41–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.063>.
11. Zhang W., Pang W., Sencadas V., Guo Z. Understanding high-energy-density Sn_4P_3 anodes for potassium-ion batteries. *Joule*. 2018;2(8): 1534–1547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.022>
12. Jung S.C., Choi J., Han Y. The origin of excellent rate and cycle performance of Sn_4P_3 binary electrodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(4): 1772–1779. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA07310K>
13. Domi Y., Usui H., Nakabayashi E., Yamamoto T., Nohira T., Hiroki Sakaguchi H. Potassiation and depotassiation Properties of Sn_4P_3 electrode in an ionic-liquid electrolyte. *Electrochemistry*. 2019;87(6): 333–335. DOI: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.19-00052>
14. Saddique J., Zhang X., Wu T., Su H., Liu S., Zhang D., Zhang Y., Yu H. Sn_4P_3 -induced crystalline/amorphous composite structures for enhanced sodium-ion battery anodes. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. In Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.032>
15. Zhang J., Wang W., Li B. Effect of particle size on the sodium storage performance of Sn_4P_3 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;771: 204–208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.271>
16. Lan D., Li Q. $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{SbSn}$ nanocomposites for anode application in sodium-ion batteries. *ChemElectroChem*. 2018;5(17): 2383–2386. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.201800639>
17. Lee K. Synthesis and characterization of tetrel pnictides and compounds in the lithium-tetrel-arsenic system. *Dissertation*. University of California, Davis; 2016. 136 p. Available at: <https://search.proquest.com/openview/6c5577b9817fa2c2864fdeda33e2acfb/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>
18. Usui H., Domi Y., Yamagami R., Fujiwara K., Nishida H., Sakaguchi H. Sodiation–desodiation reactions of various binary phosphides as novel anode materials of Na-ion battery. *ACS Applied Energy Materials*. 2018;1(2): 306–311. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00241>
19. Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L., Chen X. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016;304: 346–353. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.056>
20. Liu J., Wang S., Kravchuk K., Ibáñez M., Krumeich F., Widmer R., Nasioiu D., Meyns M., Llorca J., Arbiol J., Kovalenko M.V., Cabot A. SnP nanocrystals as anode materials for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(23): 10958–10966. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA01492B>
21. Liu C., Yang X., Liu J., Ye X. Theoretical Prediction of Two-Dimensional SnP_3 as a Promising Anode Material for Na-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2018;1(8): 3850–3859. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00621>
22. Saddique J., Zhang X., Wu T., Wang X., Cheng X., Su H., Liu S., Zhang L., Li G., Zhang Y., Yu H. Enhanced Silicon Diphosphide-Carbon Composite Anode for Long-Cycle, High-efficient sodium ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2019;2(3): 2223–2229. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02242>
23. Schmetterer C., Polt J., Flandorfer H. The phase equilibria in the Sb-Sn system. Part I: Literature review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;728: 497–505. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.215>
24. Schmetterer C., Polt J., Flandorfer H. The phase equilibria in the Sb-Sn system. Part II: Experimental results. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;743: 523–536. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.367>
25. Kovnir K.A., Kolen'ko Yu.V., Baranov A.I., Neira I.S., Sobolev AV., Yoshimura M., Presniakov I.A., Shevelkov A.V. A Sn_4As_3 revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182(3): 630–639. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.007>
26. Kovnir K.A., Kolen'ko Yu.V., Ray S., Li J., Watanabe T., Itoh M., Yoshimura M., Shevelkov A.V. A facile high-yield solvothermal route to tin phosphide Sn_4P_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2006;179(12): 3756–3762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.012>
27. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы*. М.: Моск. физ.-техн. ин-т; 2000. 160 с.

28. Woo K. E., Dolyniuk J., Kovnir K. Superseding van der Waals with electrostatic interactions: intercalation of Cs into the interlayer space of SiAs_2 . *Inorganic Chemistry*. 2019;58(8): 4997–5005. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00017>

29. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез Sn_4P_3 – Sn_4As_3 . *Журнал неорганической химии*. 2013;58: 1242–1245. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044457X13090201>

30. Kononova E. Yu., Semenova G. V., Sinyova S. I., Sushkova T. P. Phase equilibria in the Sn–As–Ge and Sn–As–P systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;117(3): 1171–1177. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3883-3>

31. Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Наумов А. В., Проскурина Е. Ю. Твердые растворы в системе Sn–As–P. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармацология*. 2017;3: 30–36. Режим доступа: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf>

32. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Зинченко Е. Н., Якунин С. В. Растворимость фосфора в моноарсениде олова. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 644–649. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/639>

33. Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., Massalski T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*. Ohio: ASM International, Materials Park; 1990. 810 p.

34. Allen W. P., Perepezko J. H. Solidification of undercooled Sn–Sb peritectic alloys: Part 1. Microstructural evolution. *Metallurgical Transactions A*. 1991;22: 753–764. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02670298>

35. Gokcen N.A. The As–Sn (Tin–Arsenic) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*. 1990;11(3): 271–278. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf03029298>

36. Эмсли Дж. *Элементы*. М.: Мир; 1993. 256 с.

Информация об авторах

Сушкова Татьяна Павловна, к. х. н., доцент, кафедра общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1969-7082>.

Семенова Галина Владимировна, д. х. н., профессор, кафедра общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>.

Шевелюхина Александра Васильевна, аспирант, кафедра общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0146-315X>.

Канныкин Сергей Владимирович, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: svkannykin@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8756-5722>.

Проскурина Елена Юрьевна, к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6149-1398>.

Нерушев Алексей Викторович, магистрант, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alex.nerushew@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6285-3058>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.