

ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ SnAs–P ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Sn–As–P

© 2019 Т. П. Сушкова✉, А. В. Шевелюхина, Г. В. Семенова, Е. Ю. Проскурина

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

Аннотация. Проведено исследование фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–P в области высокой концентрации летучих компонентов. Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа изучены сплавы политермического разреза SnAs–P. Показано, что растворимость фосфора в моноарсениде олова в направлении этого разреза менее 0.05 мол.д. фосфора. Построена T-x диаграмма политермического сечения SnAs–P. Наличие на T-x диаграмме горизонтали при температуре 827 ± 2 К соответствует реализации в системе Sn–As–P невариантного перитектического равновесия $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$, где (δ) , β и γ – трехкомпонентные твердые растворы на основе $As_{1-x}P_x$, SnAs и SnP_3 соответственно.

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

ВВЕДЕНИЕ

Промежуточные фазы, существующие в системах Sn–B^v (B – P, As) в последние годы активно тестируются в качестве материалов для изготовления анодов Li (Na, K)-ионных аккумуляторов [1–7]. Более перспективным представляется использование твердых растворов на основе бинарных соединений. Так как фосфор и мышьяк являются электронными аналогами, а разница радиусов атомов составляет 9 %, можно ожидать достаточно широкие области твердофазной растворимости при замещении мышьяка атомами фосфора и наоборот. Исследование фазовых диаграмм трехкомпонентных систем позволяет установить условия существования и протяженность твердых растворов.

Ранее в тройной системе Sn–As–P были изучены политермические разрезы Sn_4As_3 – Sn_4P_3 [8], SnAs– Sn_4P_3 , SnAs– $Sn_{0,43}P_{0,57}$, SnAs– $Sn_{0,5}P_{0,5}$ [9], SnAs– SnP_3 [10,11]; установлено образование непрерывного твердого раствора Sn_4As_3 – Sn_4P_3 (α -твердый раствор) [8], а также ограниченных твердых растворов β и γ на основе соединений SnAs и SnP_3 соответственно [9]. Область существования твердого раствора на основе моноарсенида олова имеет асимметричную форму, смещенную в сторону избытка летучих компонентов, причем максимальная растворимость фосфора (30–40 мол. %) отвечает направлению по-

литермического разреза SnAs– SnP_3 [11]. В работе [9] было показано, что в системе Sn–As–P при температуре 820 К осуществляется эвтектическое равновесие $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$. Авторы [10] по данным термографического исследования одного сплава предположили существование перитектического равновесия $L + \delta \leftrightarrow \beta + \gamma$ при температуре 824 К.

Целью настоящей работы являлось исследование политермического сечения SnAs–P тройной системы Sn–As–P методами рентгенофазового (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА) и построение T-x диаграммы этого сечения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы, составы которых принадлежат сечению SnAs–P, получали путем кристаллизации из расплава в однозонной печи SNOL4/1100ALS с программируемым режимом нагрева и охлаждения. Для синтеза использовали олово марки ОВЧ-000, фосфор ОСЧ-9-5 и мышьяк ОСЧ-9-5, предварительно очищенный от оксидов сублимацией в вакууме. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $1 \cdot 10^{-3}$ г.

Синтез проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ hPa, в соответствии со следующим режимом: нагрев печи до 520 К (температура плав-

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

ления олова 505 К), затем изотермическая выдержка в течение 1 h для взаимодействия расплавленного олова с мышьяком и фосфором, что позволяет снизить давление пара в ампуле; далее печь нагревали до температуры 1100 К, что немного выше температуры плавления мышьяка (1090 К) и выдерживали 4 часа для гомогенизации расплава, после чего образцы медленно охлаждали до комнатной температуры в режиме остывания печи. Гомогенизирующий твердофазный отжиг проводили при 773 К в течение 150 часов. Таким образом было приготовлено восемь сплавов $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$ с содержанием фосфора от 0.05 до 0.60 mol. f.; образцы с более высокой концентрацией фосфора получить не удалось из-за высокого давления пара летучих компонентов, что приводило к разгерметизации реакционных сосудов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на установке, в которой нагрев печи программируется с помощью ПИД-регуляторов ОВЕН ТРМ-151 и ТРМ-202. Обработка оцифрованного сигнала хромель-алюмелевых термопар производилась при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Установку ДТА калибровали по следующим реперным веществам: олово (505 К), теллур (683 К), сурьма (903 К). Погрешность определения температуры фазовых превращений не превышала ± 2 К. Исследуемое вещество измельчали и наполняли им кварцевые сосуды Степанова, которые затем вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ hPa. Эталонном являлся прокаленный оксид алюминия, также находящийся в сосуде Степанова. Дифференциально-термический анализ проводили при скорости нагревания 5 К/min. Поскольку сплавы исследуемой системы склонны к сильному переохлаждению, температуру фазовых переходов определяли по кривым нагревания.

Рентгенофазовый анализ сплавов проводили методом порошка на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Источником изучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом со следующими характеристиками: максимальная мощность – 2200 Вт; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 0,1541$ nm; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 2}) = 0,1544$ nm. При съемке дифрактограмм шаг составлял $0,04^\circ$, время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ nm. Для расшифровки дифрактограмм использовали таблицы Картотеки дифракции на порошках (Powder Diffraction File, PDF-2, 2012 г.).

В исследуемой области составов в фазовых равновесиях участвует промежуточная бертоллидная фаза $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ с широкой областью гомогенности ($x = 0.3$ – 0.4) [12] (будем обозначать ее далее δ -фаза). Известно, что ее структура подобна структуре черного фосфора [12, 13]. В базе данных PDF-2 нет карточки с рентгеновскими данными для этой фазы, имеются лишь сведения [14] о кристаллической структуре высокобарической фазы $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$, полученной при давлении 1–3 hPa, тогда как в условиях нашего эксперимента давление не превышало 0.45 mol. f.

Чтобы иметь возможность идентифицировать δ -фазу в сплавах изучаемого разреза, были синтезированы и исследованы методом РФА бинарные сплавы системы As–P с содержанием фосфора 0.15, 0.33, 0.36, 0.45 mol. f. На дифрактограммах сплавов $\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15}$ и $\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33}$ наблюдались две группы рефлексов, одна из которых принадлежала твердому раствору на основе α -мышьяка, а другая была отнесена к δ -фазе. На дифрактограммах образцов $\text{As}_{0.64}\text{P}_{0.36}$ и $\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ практически отсутствовали линии (As), следовательно эти составы соответствуют области гомогенности δ -фазы. Чтобы учесть сдвиг рефлексов за счет растворения олова в δ -фазе, приготовили и исследовали методом РФА еще 3 сплава вдоль разреза $\text{As}_{0.64}\text{P}_{0.36}$ –Sn с содержанием олова 0.03, 0.10, 0.30 mol. f. Таким образом, мы получили набор рефлексов, относящихся к твердому раствору Sn в δ -фазе (далее будет обозначаться δ), что позволило определять его наличие в трехкомпонентных сплавах разреза SnAs–P.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В бинарных системах, ограничивающих тройную систему Sn–As–P, существует шесть промежуточных бинарных фаз. Фосфид Sn_4P_3 при плавлении разлагается на две жидкие фазы [15], Sn_5P_4 является «висячей» фазой и существует в узком температурном диапазоне [16], характер плавления SnP_3 до сих пор не установлен. Арсенид состава Sn_4As_3 разлагается перитектически, моноарсенид олова плавится конгруэнтно [17], при этом обе фазы имеют ощутимую область гомогенности [11, 17]. Промежуточная фаза в системе As–P плавится по перитектической схеме и является бертоллидом с широкой областью гомогенности [12, 13]. На основе мышьяка и фосфора также образуются твердые растворы [12, 13]. Следовательно, ни один из политермических разрезов не может осуществлять сингулярную триангуляцию тройной системы, возможно лишь субсолидусное фазовое разграни-

чение. Его осуществляют разрезы $\text{Sn}_4\text{As}_5\text{-Sn}_4\text{P}_3$ и SnAs-SnP_3 [8, 10].

Рентгенофазовый анализ образцов поли-термического сечения SnAs-P показал, что все они представляют собой смесь трех фаз: β -, γ - и (δ)-твердых растворов. В сплавах с малым содержанием фосфора доминируют линии β -твердого раствора на основе моноарсенида олова (рис. 1 *a, b*). Наблюдается закономерное смещение рефлексов β -фазы в

сторону **больших** углов по мере увеличения молярной доли фосфора в сплавах. На рис. 2 представлено изменение параметра кубической решетки β -твердого раствора в зависимости от валового состава образцов. Следует отметить, что, поскольку сплав состава $(\text{SnAs})_{0.95}\text{P}_{0.05}$ был гетерофазным, растворимость фосфора в моноарсениде олова вдоль исследуемого разреза менее 0.05 mol. f., что существенно меньше, чем в направлении сечения SnAs-SnP_3 [11].

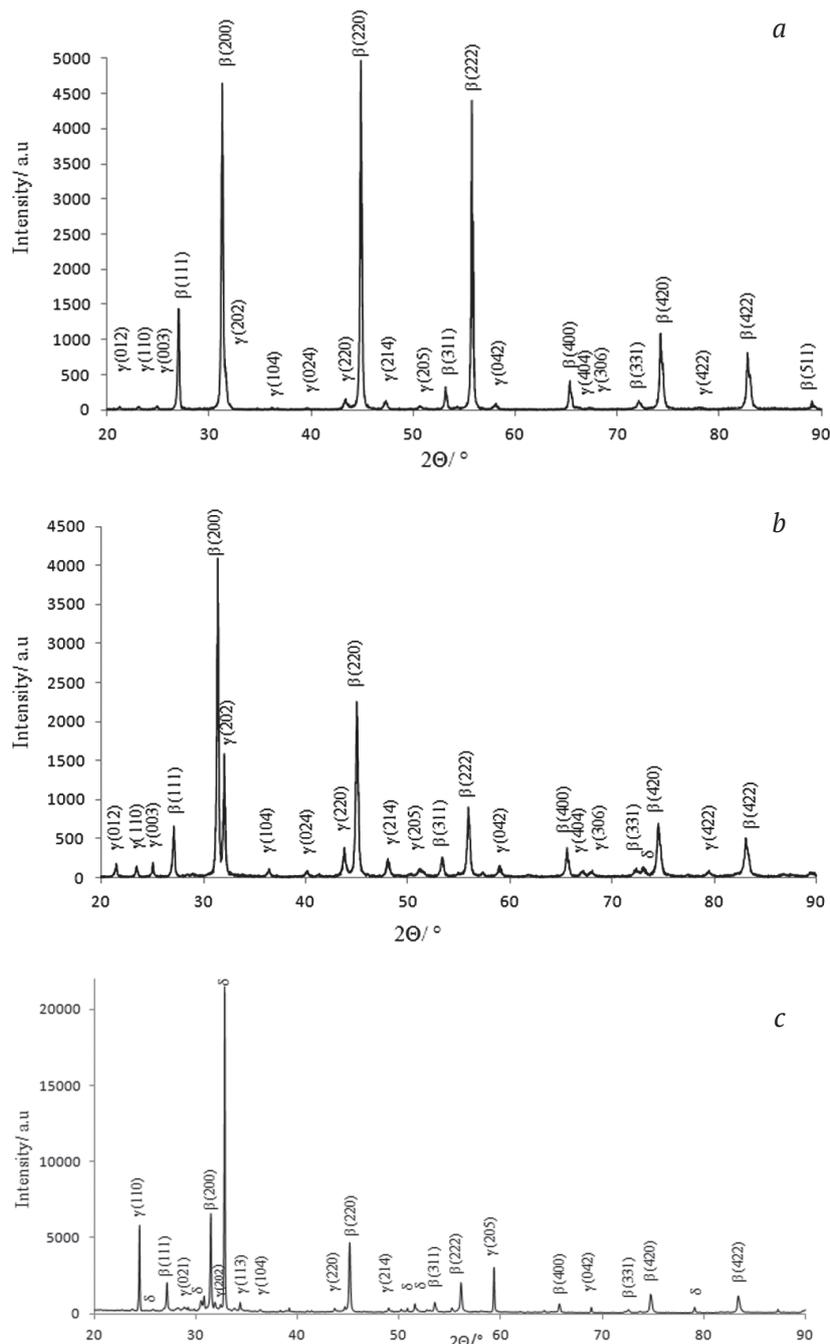


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: *a* – 0.05, *b* – 0.30, *c* – 0.60 mol. f. P
[Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of alloys $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: *a* – 0.05, *b* – 0.30, *c* – 0.60 mol. f. P]

Относительная интенсивность рефлексов (δ)-фазы для образца $(\text{SnAs})_{0.95}\text{P}_{0.05}$ менее 1%, однако при повышении концентрации фосфора их интенсивность растет, и в сплаве состава $(\text{SnAs})_{0.40}\text{P}_{0.60}$ самая интенсивная линия принадлежит (δ)-фазе (рис. 1 с).

Таким образом, по результатам рентгенофазового анализа, процесс кристаллизации всех образцов завершается совместным выделением твердых фаз β , γ и (δ) (т. U_3 на схеме фазовых равновесий в тройной системе, рис. 3). Точка U_3 по предварительным данным, полученным в работе [10], соответствует перитектическому равновесию $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$ (824 К). Результаты, по-

лученные в настоящей работе, подтверждают существование этого четырехфазного равновесия, но при чуть более высокой температуре. На кривых нагревания сплавов, содержащих от 0.20 до 0.60 mol. f. фосфора, наблюдалась одинаковая температура начала первого эндоэффекта: 827 ± 2 К (рис. 4). Так как не все фазовые превращения были зафиксированы экспериментально, для построения T - x диаграммы сечения SnAs–P необходимо проанализировать последовательность процессов кристаллизации сплавов.

Исследуемый разрез пересекает три поля первичной кристаллизации фаз: β , (δ) и (P), где (P) – твердый раствор на основе фосфора, соот-

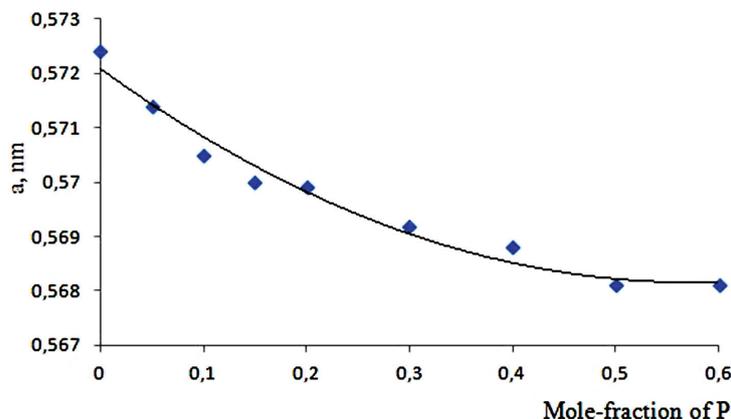


Рис. 2. Параметр решетки β -твердого раствора в зависимости от состава сплавов политермического сечения SnAs–P
[Fig. 2. Lattice parameter of a β -solid solution depending on the composition of alloys of the polythermal section SnAs–P]

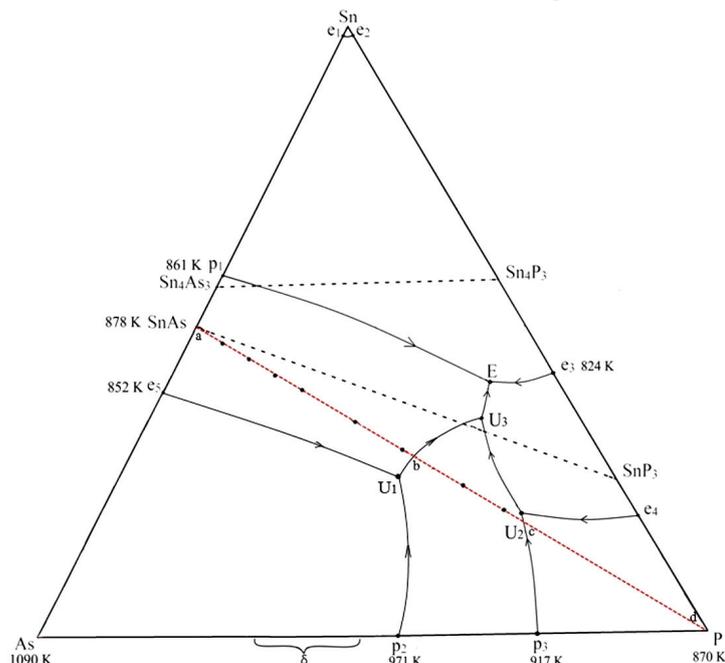


Рис. 3. Схема фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–P
[Fig. 3. Diagram of phase equilibria in the Sn–As–P ternary system]

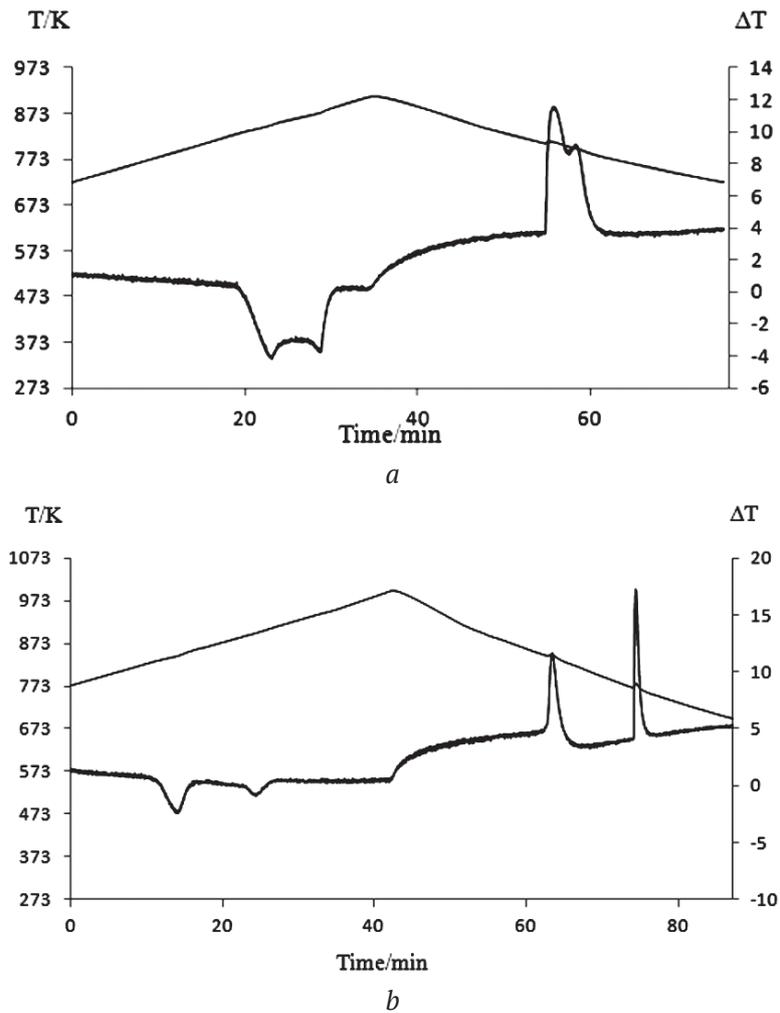


Рис. 4. Термограммы сплавов $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: $a - 0.20$, $b - 0.60$ мол.д. P
[Fig. 4. Thermograms of alloys $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: $a - 0.20$, $b - 0.60$ mol.f. P]

ветственно на T - x диаграмме (рис. 5) ликвидус состоит из трех ветвей. Для сплавов, чьи составы находятся на отрезке ab (рис. 3), после первичной кристаллизации β -твердого раствора вторичная кристаллизация $L \rightarrow \beta + (\delta)$ протекает вдоль моновариантной кривой U_1U_3 . Судя по направлению коннод, вторичная кристаллизация у всех этих сплавов начинается при почти одинаковой температуре, поэтому линия, разделяющая фазовые поля $(L + \beta)$ и $(L + \beta + (\delta))$ на T - x диаграмме, является очень полой.

У сплавов, составы которых находятся на отрезке bc , после первичной кристаллизации (δ) -фазы фигуративная точка расплава попадает либо на кривую U_1U_3 , либо на кривую U_2U_3 , вдоль последней осуществляется процесс $L \rightarrow (\delta) + \gamma$; у одного из составов вторичная кристаллизация отсутствует и после первичного выделения кристаллов (δ) -фазы сразу следует четырехфазный процесс $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$ (т. U_3).

Сплавы, содержащие более 0.60 мол.д. фосфора не были получены в настоящей работе, кроме того, для бинарной системы Sn–P нет экспериментальных данных в области богатых фосфором составов [15, 16]. Можно лишь предположить, что для сплавов отрезка cd будет иметь место следующая последовательность процессов кристаллизации: первичная $L \rightarrow (P)$; вторичная у одних сплавов $L + (\delta) \rightarrow (P)$ вдоль кривой p_3U_2 , у других $L \rightarrow (P) + \gamma$ (если в системе Sn–P есть эвтектика между фосфором и SnP_3 , в противном случае процесс будет перитектическим). Завершится процесс кристаллизации в точке U_2 , которой будет соответствовать вторая (высокотемпературная) горизонталь на T - x диаграмме. С учетом этих рассуждений была построена T - x диаграмма политермического сечения SnAs–P (рис. 5).

Точки U_1 и U_2 будут являться перитектическими, соответствующие четырехфазные равнове-

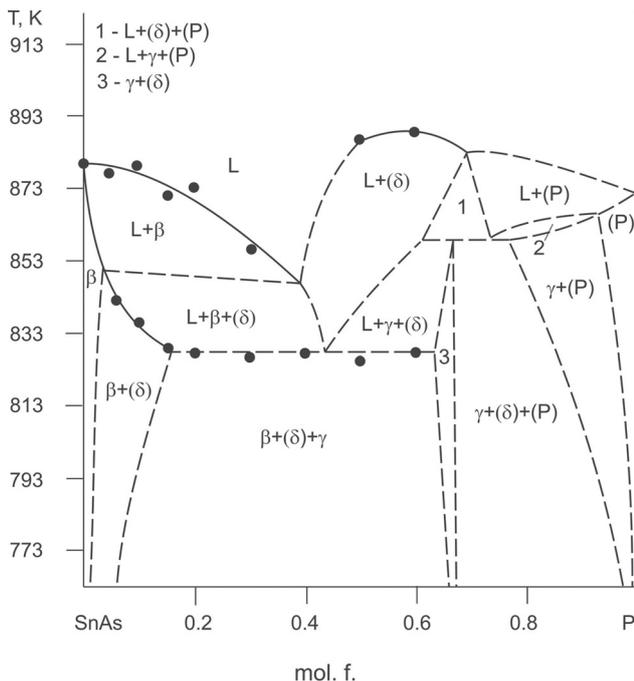


Рис. 5. T - x диаграмма политермического сечения SnAs–P
[Fig. 5. T - x diagram of the polythermal section SnAs–P]

сия: $L + (As) \leftrightarrow \beta + (\delta)$ и $L + (P) \leftrightarrow (\delta) + \gamma$. Для установления координат этих неинвариантных равновесий необходимо исследование сплавов с еще большим содержанием мышьяка и фосфора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование политермического сечения SnAs–P методом рентгенофазового анализа показало, что сплавы $(SnAs)_{1-x}P_x$ ($x = 0.05$ – 0.60 mol. f.) представляют собой смесь твердых растворов, образующихся на основе SnAs, SnP_3 и $As_{1-x}P_x$. Растворимость фосфора в моноарсениде олова вдоль разреза SnAs–P существенно меньше, чем в направлении SnAs– SnP_3 .

На основании данных дифференциально-термического анализа с учетом результатов РФА построена T - x диаграмма политермического сечения SnAs–P. Установлено существование в тройной системе Sn–As–P при температуре 827 ± 2 К неинвариантного перитектического равновесия $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang W., Mao J., Li S., Chen Z., Guo Z. Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139(9), pp. 3316–3319. DOI: 10.1021/jacs.6b12185
- 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 // *J. of Power Sources*, 2016, v. 304, pp. 346–353. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.056
- Zhang W., Pang W., Sencadas V., Guo Z. Understanding High-Energy-Density Sn_4P_3 Anodes for Potassium-Ion Batteries // *Joule*, 2018, v. 2(8), pp. 1534–1547. DOI:10.1016/j.joule.2018.04022
- Lan D., Wang W., Shi L., Huang Y., Hu L., Li Q. Phase pure Sn_4P_3 nanotops by solution-liquid-solid growth for anode application in sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*, 2017, v. 5, pp. 5791–5796. DOI: 10.1039/C6TA10685D
- Mogensen R., Maibach J., Naylor A. J., Younesi R. Capacity fading mechanism of tin phosphide anodes in sodium-ion batteries // *J. Dalton Trans.*, 2018, v. 47, pp. 10752–10758. DOI: 10.1039/c8dt01068d
- Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, v. 27, pp. 14–24. URL: <http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no12711/kamali.pdf>
- Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Baranov A. I., Neira I. S., Sobolev A. V., Yoshimura M., Presniakov I. A., Shevelkov A. V. Sn_4As_3 revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure // *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, v. 182(5), pp. 630–639. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.007
- Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез Sn_4P_3 – Sn_4As_3 // *Журн. неорган. химии*, 2013, т. 58(9), с. 1242–1245. DOI: 10.7868/S0044457X13090201
- Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Наумов А. В., Проскурина Е. Ю. Твердые растворы в системе Sn–As–P // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2017, № 3, с. 30–36. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf>
- Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Тарасова Л. А., Проскурина Е. А. Фазовые равновесия в системе Sn–As–P при концентрациях олова менее 50 мол. % // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19(3), с. 408–416. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/218
- Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Зинченко Е. Н., Якунин С. В. Растворимость фосфора в моноарсениде олова // *Конденсированные среды и межфазные*

границы, 2018, т. 20(4), с. 644–649. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/639

12. 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.

13. Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys, Second Edition. Materials Park, OH.: ASM International, 2010, 810 p. URL: <https://www.asminternational.org/...pdf/c36eeb4e-d6ec-4804-b319-e5b0600ea65d>

14. Shirotani I., Shiba S., Takemura K., Shimomura O., Yagi T. Pressure-induced phase transitions of phosphorus-arsenic alloys // *Physica B: Condensed*

Matter, 1993, v. 190, pp. 169–176. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90462-F

15. Arita M., Kamo K. Measurement of vapor pressure of phosphorus over Sn-P alloys by dew point method // *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, v. 26(4), pp. 242–250. DOI: 10.2320/matertrans1960.26.242

16. Zavrazhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn–P system // *J Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, v. 134(1), pp. 475–481. DOI: 10.1007/s10973-018-7123-0

17. Gokcen N. A. The As-Sn (Arsenic-Tin) system // *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1990, v. 11(3), pp. 271–278. DOI: 10.1007/BF03029298

UDC 541.123.3

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/766>

Received 30.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE SnAs–P POLYTHERMIC SECTION OF Sn–As–P TERNARY SYSTEM

© 2019 T. P. Sushkova✉, A. V. Sheveljuhina, G. V. Semenova, E. Yu. Proskurina

Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Objective. In recent years, tin phosphides and arsenides have been actively studied as very promising materials for the manufacture of anodes of Li (Na, K)-ionic batteries. The formation of solid solutions based on these compounds with the mutual replacement of phosphorus and arsenic atoms takes place quite easily. The use of solid solutions instead of pure compounds allows one to expand the range of useful properties of the material. This determines the relevance of the study of phase relationships in the Sn–As–P ternary system. The purpose of this paper is to study the SnAs–P polythermal cross section by the methods of X-ray phase analysis (XRD) and differential thermal analysis (DTA).

Methods and Methodology. The samples were obtained in the concentration range of 0.05–0.60 mol.f. phosphorus by fusing simple substances of tin, arsenic and red phosphorus in evacuated quartz ampoules. Then the alloys were annealed at a temperature $T = 773$ K for 150 hours. The study of the samples was carried out on the differential thermal analysis (DTA) setup with a programmable heating of the furnace. In our experiments, the heating rate of DTA-setup was $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Thermoanalytical studies were carried out using Stepanov's quartz vessels. X-ray powder diffraction (XRD) analysis of samples of the SnAs–P section were performed using a powder diffractometer ARL X'TRA with the following characteristics: $\text{CuK}\alpha$ -radiation, exposure step 0.06° , exposure time 3.0 seconds.

Results. X-ray phase analysis showed that all the alloys represent the mixture of three phases: solid solution based on SnAs (β), solid solution based on SnP_3 (γ) and solid solution of tin in the intermediate phase $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ (δ). The extent of the β -solid solution along the SnAs–P section is less than 0.05 mol.f. On thermograms of samples with phosphorus concentration 0.20–0.60 mol.f. the same temperature of onset of the first endothermic effect was observed (827 ± 2 K).

Conclusions. Based on the DTA data, taking into account the XRD-results and the theoretical analysis of phase equilibria in the Sn–As–P system, T-x diagram of the SnAs–P polythermal section was constructed. The presence of a horizontal line at a T-x diagram at a temperature of 827 ± 2 K corresponds to the the existence of the invariant peritectic equilibrium $L^+ (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$ in the Sn–As–P system.

Keywords: Sn–As–P system, phase equilibria, solid solutions

✉ Sushkova Tatiana P., e-mail: sushtp@yandex.ru

REFERENCES

- Zhang W., Mao J., Li S., Chen Z., Guo Z. Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139(9), pp. 3316–3319. DOI: 10.1021/jacs.6b12185
- 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. *J. of Power Sources*, 2016, v. 304, pp. 346–353. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.056
- Zhang W., Pang W., Sencadas V., Guo Z. Understanding High-Energy-Density Sn_4P_3 Anodes for Potassium-Ion Batteries. *Joule*, 2018, v. 2(8), pp. 1534–1547. DOI: 10.1016/j.joule.2018.04022
- Lan D., Wang W., Shi L., Huang Y., Hu L., Li Q. Phase pure Sn_4P_3 nanotops by solution-liquid-solid growth for anode application in sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, v. 5, pp. 5791–5796. DOI: 10.1039/C6TA10685D
- Mogensen R., Maibach J., Naylor A. J., Younesi R. Capacity fading mechanism of tin phosphide anodes in sodium-ion batteries. *J. Dalton Trans.*, 2018, v. 47, pp. 10752–10758. DOI: 10.1039/c8dt01068d
- Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, v. 27, pp. 14–24. URL: <http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no12711/kamali.pdf>
- Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Baranov A. I., Neira I. S., Sobolev A. V., Yoshimura M., Presniakov I. A., Shevelkov A. V. Sn_4As_5 revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, v. 182(5), pp. 630–639. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.007
- Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. Polythermal section Sn_4P_3 – Sn_4As_5 . *Russian J. of Inorganic Chemistry*, 2013, v. 58 (9), pp. 1242–1245. DOI: 10.7868/S0044457X13090201
- Sushkova T. P., Semenova G. V., Naumov A. V., Proskurina E. Yu. Solid solutions in the system Sn–As–P. *Bulletin of VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2017, v. 3, pp. 30–36. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf>
- Semenova G. V., Sushkova T. P., Tarasova L. A., Proskurina E. Yu. Phase equilibria in a Sn–As–P system with a tin concentration less than 50 mol. %. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, v. 19(3), pp. 408–416. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/218>
- Semenova G. V., Sushkova T. P., Zinchenko E. N., Yakunin S. V. Solubility of phosphorus in tin monoarsenide. *Condensed Matter and Interphases*, 2018, v. 20(4), pp. 644–649. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/639
- Semenova G. V., Goncharov E. G. *Solid Solutions Involving Elements of the Fifth Group*. – Moscow, MFTI Publ., 2000, 160 p. (in Russ.)
- Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys, Second Edition. Materials Park, OH.: ASM International, 2010, 810 p. URL: <https://www.asminternational.org/...pdf/c36eeb4e-d6ec-4804-b319-e5b0600ea65d>
- Shirotani I., Shiba S., Takemura K., Shimomura O., Yagi T. Pressure-induced phase transitions of phosphorus-arsenic alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, v. 190, pp. 169–176. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90462-F
- Arita M., Kamo K. Measurement of vapor pressure of phosphorus over Sn–P alloys by dew point method. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, v. 26(4), pp. 242–250. DOI: 10.2320/matertrans1960.26.242
- Zavrazhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn–P system. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, v. 134(1), pp. 475–481. DOI: 10.1007/s10973-018-7123-0
- Gokcen N. A. The As–Sn (Arsenic–Tin) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1990, v. 11(3), pp. 271–278. DOI: 10.1007/BF03029298

Сушкова Татьяна Павловна – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-1969-7082.

Шевелюхина Александра Васильевна – студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0146-315X.

Sushkova Tatiana P. – Cand.Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-1969-7082.

Sheveljuhina Aleksandra V. – 5th Student at Faculty of Chemistry, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0146-315X.

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

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 0000-0002-6149-1398.

Semenova Galina V. – Dr.Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3877-985X

Proskurina Elena Yu. – Cand.Sci. (Chem.), Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-6149-1398