

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544-971

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИВАЛАТА ЛИТИЯ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2021 г. Д. Б. Каюмова<sup>а</sup>, И. П. Малкерова<sup>а</sup>, М. А. Кискин<sup>а</sup>, А. С. Алиханян<sup>а</sup>, \*<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 22.01.2021 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследован процесс парообразования пивалата лития  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$  (LiPiv). Насыщенный пар состоит из полиядерных молекул  $(\text{LiPiv})_n$ , среди которых преобладают молекулы  $(\text{LiPiv})_2$  и  $(\text{LiPiv})_4$ . Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений этих молекул и их зависимость от температуры. Определены стандартные энтальпии сублимации основных компонентов насыщенного пара:

$\Delta_s H_{298}^\circ(\text{LiPiv})_2 = 174.2 \pm 6.6$  кДж/моль,  $\Delta_s H_{298}^\circ(\text{LiPiv})_4 = 195.7 \pm 4.5$  кДж/моль. По 2-му и 3-му законам термодинамики рассчитаны значения энтальпий диссоциации димерных молекул на мономерные и тетрамерных молекул на димерные, средние значения которых равны  $\Delta_D H_{298}^\circ(\text{LiPiv})_2 = 175.8 \pm$

$\pm 13.5$  кДж/моль и  $\Delta_D H_{298}^\circ(\text{LiPiv})_4 = 155.2 \pm 10.0$  кДж/моль. По известным термодинамическим характеристикам ацетата лития, радикалов уксусной и пивалево́й кислот оценены стандартные энтальпии образования LiPiv в конденсированной и газовой фазах:  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{LiPiv}_{(\text{ТВ})}) \leq -804$  кДж/моль,

$\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{LiPiv}_{(\text{Г})}) \leq -627$  кДж/моль,  $\Delta_f H_{298.15}^\circ((\text{LiPiv})_{2(\text{Г})}) \leq -1430$  кДж/моль,  $\Delta_f H_{298.15}^\circ((\text{LiPiv})_{4(\text{Г})}) \leq -3017$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия, координационные соединения металлов, парообразование, энтальпии образования

DOI: 10.31857/S0044457X2106012X

#### ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных причин интереса к летучим координационным соединениям лития является разработка тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов [1–4], в которых в качестве анода используется пленка лития, а в качестве катода – двумерные слоистые оксиды  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  и  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  [5–7], нанесенные на токопроводящие подложки. Электролитом может служить твердая пленка литированного оксинитрида фосфора LiPON, полученная магнетронным напылением мишени  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  в атмосфере азота [8, 9]. В настоящее время существует два основных подхода к получению тонкопленочных оксидных материалов с помощью соответствующих прекурсоров. Первый подход связан с газофазными процессами. Это термическое осаждение (thermal deposition, TD), распыление (sputtering), плазменное лазерное напыление (pulsed-laser deposition,

PLD), нанесение атомного слоя (atomic layer deposition, ALD), химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD), химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений (metal-organic chemical vapor deposition, MO CVD). Второй подход основан на использовании растворов: вращательное покрытие (spin-coating), распыление на подложку жидкой фазы (spray coating) и так называемая печать (printing) – одновременное осаждение и формирование плотного материала. “Растворный” подход, как и газофазный, часто связан с высокими температурами (до 1400°C), так как для получения необходимых свойств материал, полученный из раствора, часто должен подвергаться длительному высокотемпературному отжигу. Таким образом, практически все методики получения оксидных функциональных материалов связаны с использованием высоких температур и требуют знаний основных термодинамических характери-

**Таблица 1.** Масс-спектр\* газовой фазы над LiPiv,  $T = 543$  К

Ион	Относительная интенсивность	
	$U_{\text{иониз}} = 70$ В	$U_{\text{иониз}} = 15$ В
Li <sup>+</sup>	5.6	—
LiPiv <sup>+</sup>	0.8	—
[Li <sub>2</sub> Piv] <sup>+</sup>	100	100
[Li <sub>3</sub> Piv <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	17.3	—
[Li <sub>4</sub> Piv <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	56.1	99
[Li <sub>5</sub> Piv <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	7.6	—
[Li <sub>6</sub> Piv <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	8.2	—
[Li <sub>7</sub> Piv <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	4.4	—
[Li <sub>8</sub> Piv <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	4.8	—
[Li <sub>9</sub> Piv <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>	0.5	—

\* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава лития.

стик используемых прекурсоров или получаемых оксидных материалов. Одним из допирующих агентов при получении оксидных тонких пленок методом MO CVD могут быть соли триметилуксусной кислоты (пивалаты), в частности, пивалат лития. Эти соединения достаточно устойчивы в газовой и конденсированной фазах, характеризуются высокой летучестью, стабильностью на воздухе, хорошей растворимостью в органических растворителях и т.д. Но данные по термодинамике процесса парообразования, необходимые для синтеза оксидных пленок на основе оксида лития, неполны и противоречивы [10–13]. В связи с этим целью настоящей работы стало исследование процесса парообразования пивалата лития LiPiv.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Навеску 0.9 г (0.012 моль) карбоната лития марки “ч. д. а.” растворяли в 10 мл дистиллированной воды, к раствору добавляли стехиометрическое количество (2.48 г, 0.024 моль) кристаллической пивалево́й кислоты (99%, Acros Organic), после чего нагревали до 80°C, помешивая, до прекращения выделения газа. Полученный раствор упаривали и сушили на воздухе до постоянной массы. В результате получен белый порошок семигидрата пивалата лития (2.45 г, 0.021 моль) с выходом 86%.

Состав полученного продукта LiPiv · 0.5H<sub>2</sub>O подтверждали CHN-анализом, выполненным в ЦКП ИОНХ РАН на CHN-анализаторе “Евро-вектор 300”. На основании данных работы [14] можно предположить, что полностью безводный

пивалат лития будет значительно полимеризован, поэтому дальнейшее осушение образца не проводили. Заметим, что ранее при масс-спектральном исследовании пивалата кадмия полимерного строения [15] было установлено, что парообразование подобного соединения сопровождается его полным термическим разложением.

	С	Н
Найдено, %:	52.04;	8.51.
Для C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> LiO <sub>2.5</sub> (LiPiv · 0.5H <sub>2</sub> O)		
вычислено, %:	51.30;	8.61.

Термодинамику парообразования LiPiv исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы на приборе MS 1301 в интервале температур 490–550 К. Подробное описание методики и прибора приведено в [16]. В работе использовали изготовленные из молибдена камеры Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ~600. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1°.

Масс-спектр насыщенного пара над пивалатом лития приведен в табл. 1, из которой видно, что в газовой фазе присутствует значительное количество олигомерных молекул (LiPiv)<sub>*n*</sub> (*n* > 9). Не исключено, что в насыщенном паре в незначительных количествах существуют и более полимеризованные молекулы, молярные массы которых находятся за пределами возможности регистрации прибором. Для определения качественного состава газовой фазы был получен масс-спектр при энергии ионизирующих электронов 15 эВ (табл. 1). В таких условиях в масс-спектре остаются только осколочные ионы [Li<sub>2</sub>Piv]<sup>+</sup> и [Li<sub>4</sub>Piv<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, соответствующие с большой вероятностью молекулам димера (LiPiv)<sub>2</sub> и тетрамера (LiPiv)<sub>4</sub>. Данный эксперимент показывает, что эти молекулы и являются основными компонентами насыщенного пара. Присутствие в паре других олигомерных молекул (LiPiv)<sub>*n*</sub> не превышает 1–4 мол. %.

Для расшифровки масс-спектра и определения абсолютных величин парциальных давлений были выполнены эксперименты по полной изотермической сублимации фиксированной навески LiPiv (рис. 1). Первоначальные постоянные интенсивности всех ионных токов (величин парциальных давлений) соответствуют конгруэнтной сублимации LiPiv. Последующее относительно быстрое уменьшение всех интенсивностей связано с выгоранием исследуемой навески. В течение этого непродолжительного периода происходит изменение состава газовой фазы над LiPiv, что позволяет выполнить расшифровку масс-спектра методом, основанным на независимости

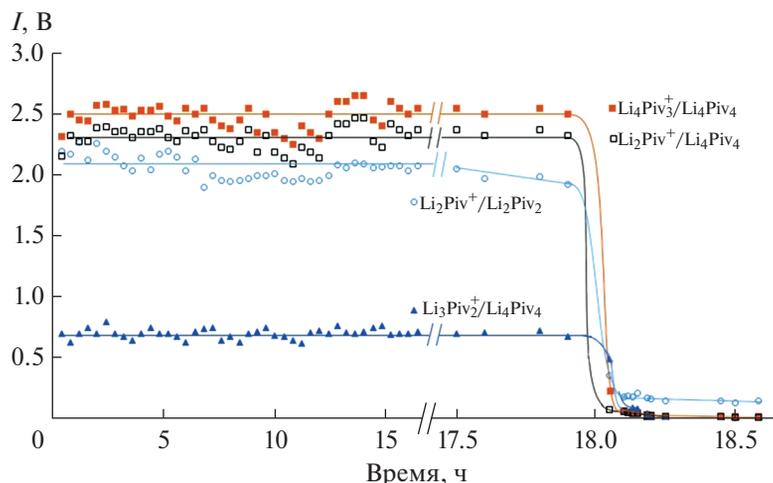
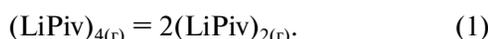


Рис. 1. Изотерма полной сублимации известной навески пивалата лития при  $T = 543$  К.

константы равновесия газофазной реакции от давления при постоянной температуре [17]:



Результаты расчета показали, что коэффициент масс-спектра  $a_{[\text{Li}_2\text{Piv}]^+ / (\text{LiPiv})_4} = 0.93 \pm 0.65$ , т.е. ионизация тетрамерных молекул сопровождается процессом диссоциативной ионизации с образованием ионов  $[\text{Li}_2\text{Piv}]^+$  и  $[\text{Li}_4\text{Piv}_3]^+$  практически в равных соотношениях. Анализ интенсивностей ионных токов при выгорании навески пивалата лития показал, что изменения ионных токов  $[\text{Li}_4\text{Piv}_3]^+$  и  $[\text{Li}_3\text{Piv}_2]^+$  протекают симбатно (рис. 1). Установленный факт свидетельствует о том, что ион  $[\text{Li}_3\text{Piv}_2]^+$  образован только при диссоциативной ионизации тетрамерных молекул  $(\text{LiPiv})_4$ . Малая интенсивность иона  $\text{Li}^+$  не позволила однозначно отнести его образование к определенной молекуле, поэтому приняли, что он равномерно образуется при диссоциативной ионизации как димерных, так и тетрамерных молекул. Приняли также, что ионизация олигомерных молекул  $(\text{LiPiv})_n$  ( $n > 4$ ) сопровождается образованием в равных количествах ионов только двух типов:  $[\text{Li}_n\text{Piv}_{n-1}]^+$  и  $[\text{Li}_{n-1}\text{Piv}_{n-2}]^+$ . На основании этих данных были получены индивидуальные масс-спектры основных молекул газовой фазы (табл. 2).

Расчет абсолютных величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара был выполнен на основании экспериментов по полной изотермической сублимации известной навески  $\text{LiPiv}$  (рис. 1).

Таблица 2. Индивидуальные масс-спектры молекул,  $U_{\text{иониз}} = 70$  В

Молекула	Относительная интенсивность			
	$\text{Li}^+$	$\text{Li}_2\text{L}^+$	$\text{Li}_3\text{L}_2^+$	$\text{Li}_4\text{L}_3^+$
$(\text{LiPiv})_2$	5	100	—	—
$(\text{LiPiv})_4$	5	93	30	100

Экспериментальные данные по полной изотермической сублимации и результаты расшифровки позволили записать уравнения Герца—Кнудсена для сложного состава насыщенного пара [18], состоящего из пяти полимерных молекул  $(\text{LiPiv})_n$  ( $n = 2, 4, 6, 8, 10$ ):

$$q_{\text{LiPiv}} = \frac{S_{\text{эф}}}{(2\pi RT)^{0.5}} \times \int_0^t \left( \frac{p_2}{M_2^{0.5}} + \frac{p_4}{M_4^{0.5}} + \frac{p_6}{M_6^{0.5}} + \frac{p_8}{M_8^{0.5}} + \frac{p_{10}}{M_{10}^{0.5}} \right) dt, \quad (2)$$

где  $q_{\text{LiPiv}}$  — известная навеска пивалата лития;  $S_{\text{эф}}$  — эффективная площадь эффузии;  $T$  — температура испарения;  $M_i$  — молярная масса  $i$ -компонента;  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -компонента;  $t$  — время сублимации всей навески.

Учитывая, что

$$p_i = \frac{k}{\sigma_i} I_i T, \quad (3)$$

уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$q_{\text{LiPiv}} = B \frac{k}{\sigma_2} \int_0^t \left( \frac{I_2}{M_2^{0.5}} + \frac{I_4 \sigma_2}{\sigma_4 M_4^{0.5}} + \frac{I_6 \sigma_2}{\sigma_6 M_6^{0.5}} + \frac{I_8 \sigma_2}{\sigma_8 M_8^{0.5}} + \frac{I_{10} \sigma_2}{\sigma_{10} M_{10}^{0.5}} \right) dt, \quad (4)$$

**Таблица 3.** Абсолютные величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара [Па] при  $T = 543$  К

Компонент пара	(LiPiv) <sub>2</sub>	(LiPiv) <sub>4</sub>	(LiPiv) <sub>6</sub>	(LiPiv) <sub>8</sub>	(LiPiv) <sub>10</sub>
Парциальное давление	$4.13 \times 10^{-2}$	$9.32 \times 10^{-2}$	$9.7 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$

где  $B = S_{\text{эф}}(T/2\pi R)^{0.5}$ ;  $I_i$  – полный расшифрованный ионный ток, образованный при ионизации  $i$ -компонента (молекулы) насыщенного пара;  $k$  – коэффициент чувствительности прибора;  $\sigma_i$  – полное сечение ионизации  $i$ -компонента;  $M_i$  – молярная масса молекулы (LiPiv)<sub>*i*</sub>.

Используя уточненное правило аддитивности [19] сечений ионизации [20, 21], по уравнениям (4) и (3) были рассчитаны коэффициент  $k$  и абсолютные величины парциальных давлений насыщенного пара (табл. 3). Следует отметить, что величины парциальных давлений молекул (LiPiv)<sub>6</sub>, (LiPiv)<sub>8</sub> и (LiPiv)<sub>10</sub> являются оценочными.

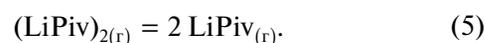
Из исследования температурных зависимостей интенсивностей ионных токов по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов рассчитали энтальпии сублимации димерных и тетрамерных молекул (табл. 4). Как видно из этой таблицы, величины, рассчитанные по интенсивностям ионных токов [Li<sub>3</sub>Piv<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [Li<sub>4</sub>Piv<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, хорошо согласуются друг с другом, что является прямым доказательством высказанного нами утверждения, что ионы [Li<sub>3</sub>Piv<sub>2</sub>]<sup>+</sup> обязаны своим происхождением только молекулам (LiPiv)<sub>4</sub>. В этой же таблице приведена температурная зависимость нерасшифрованного (общего) ионного тока [Li<sub>2</sub>Piv]<sup>+</sup>, из которой видно, что значение энтальпии, рассчитанное по указанному ионному току, заметно отличается от величины, полученной по расшифрованному ионному току. На рис. 2 в качестве примера приведены температурные зависимости интенсивностей расшифрованного ионного тока [Li<sub>2</sub>Piv]<sup>+</sup> и ионного тока [Li<sub>4</sub>Piv<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, образованного из димер-

ной и тетрамерной молекул соответственно. Несколько бóльшая неопределенность в величинах энтальпии сублимации молекул (LiPiv)<sub>2</sub> связана с расшифровкой масс-спектра. Исследуемая интенсивность ионного тока  $I_{[\text{Li}_2(\text{Piv})]^+}$  от температуры является разницей двух экспериментальных величин:  $I_{[\text{Li}_2(\text{Piv})]^+ (\text{общий})} - a_{[\text{Li}_2(\text{Piv})]^+ / (\text{LiPiv})_4} \times I_{[\text{Li}_4(\text{Piv}_3)]^+}$ . Рекомендованное значение  $\Delta_s H^\circ((\text{LiPiv})_2) = 174.2 \pm \pm 6.6$  кДж/моль получено как среднее арифметическое из пяти, а значение  $\Delta_s H^\circ((\text{LiPiv})_4) = 195.7 \pm \pm 4.5$  кДж/моль – из 10 независимых измерений.

Пересчет стандартных энтальпий сублимации к температуре 298.15 К выполняли по изменению теплоемкости реакций сублимации димерных и тетрамерных молекул оксида молибдена [22]. Рассчитанные таким образом величины равны  $\Delta_s H^\circ((\text{LiPiv})_2, 298.15 \text{ К}) = 177.5 \pm 7.0$  кДж/моль и  $\Delta_s H^\circ((\text{LiPiv})_4, 298.15 \text{ К}) = 198.2 \pm 5.0$  кДж/моль. Согласно этим величинам, значение стандартной энтальпии реакции диссоциации (1) равно  $\Delta_D H^\circ((1), 298.15 \text{ К}) = 156.8 \pm 11.1$  кДж/моль. Энтальпия этой реакции также была рассчитана по 3-му закону термодинамики по величинам парциальных давлений молекул (LiPiv)<sub>2</sub> и (LiPiv)<sub>4</sub> при  $T = 543$  К (табл. 3).

В расчетах принимали  $\Delta_r S_T^\circ = 146.4 \pm \pm 13.0$  Дж/(моль К), это значение соответствует газовым реакциям, протекающим с изменением числа молей, равным единице. Полученная величина, пересчитанная к температуре 298.15 ( $\Delta_D H^\circ((1), 298.15) = 153.6 \pm 8.5$  кДж/моль), хорошо согласуется со значением, рассчитанным по 2-му закону термодинамики, это служит подтверждением правильности расшифровки масс-спектра и определения абсолютных величин парциальных давлений. Здесь также можно отметить, что приведенное значение энтальпии согласуется с аналогичной величиной  $\Delta_D H^\circ((1), 298.15) = 145.7 \pm \pm 25.0$  кДж/моль, полученной при исследовании системы LiPiv–CdPiv<sub>2</sub> [23].

Значение парциального давления мономерной молекулы LiPiv в насыщенном паре при  $T = 543$  К оценено в настоящей работе по величине предела чувствительности масс-спектрометра  $p_{\text{LiPiv}} = 5.0 \times 10^{-5}$  Па. Знание этой величины и парциального давления молекул Li<sub>2</sub>Piv<sub>2</sub> дало возможность рассчитать по 3-му закону термодинамики энтальпию реакции

**Таблица 4.** Значения энтальпий сублимации молекул пивалата лития в интервале температур 490–550 К (кДж/моль)

№	$\Delta_s H^\circ(T)$			
	[Li <sub>2</sub> Piv] <sup>+</sup> Общий	[Li <sub>2</sub> Piv] <sup>+</sup>	[Li <sub>3</sub> Piv <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[Li <sub>4</sub> Piv <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
1	179.8 ± 6.0	176.0 ± 8.9	196.9 ± 5.9	197.3 ± 2.6
2	181.2 ± 4.1	180.8 ± 8.3	194.2 ± 3.3	190.9 ± 2.9
3	190.5 ± 2.0	167.2 ± 3.5	197.5 ± 5.7	197.8 ± 9.0
4	182.5 ± 5.3	180 ± 12	198.7 ± 3.4	191.9 ± 1.9
5	187.3 ± 1.5	167.2 ± 6.7	197.4 ± 2.3	194.4 ± 2.7
Среднее	184.2 ± 6.5	174.2 ± 8.9	196.9 ± 4.4	194.4 ± 4.9

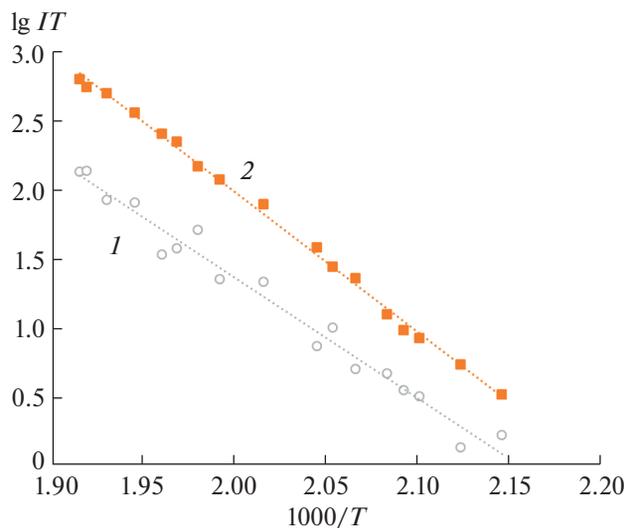
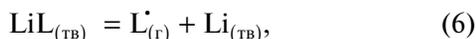


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей ионных токов: 1 –  $\text{Li}_2\text{Piv}^+/\text{Li}_2\text{Piv}_2$ , 2 –  $\text{Li}_4\text{Piv}_3^+$ .

Найденная величина, пересчитанная к температуре 298.15 К, равна  $\Delta_p H^\circ((5), 298.15) = 175.8 \pm 13.5$  кДж/моль, что позволило по закону Гесса и стандартной энтальпии сублимации димерных молекул определить энтальпию сублимации молекул  $\text{LiPiv}$ :  $\Delta_s H^\circ(298.15) = 176.7 \pm 13.5$  кДж/моль.

В работе [24] приведена стандартная энтальпия образования радикала триметилуксусной (пивалевой) кислоты  $\Delta_f H^\circ((\text{CH}_3)_3\text{CCOO}^\cdot, 298.15 \text{ К}) = -265$  кДж/моль, значение которой позволяет рассчитать стандартные энтальпии образования пивалата лития в конденсированной и газовой фазах в виде мономерных, димерных и тетрамерных молекул. Расчет был выполнен в предположении близости величин энтальпий разложения ацетата и пивалата лития по реакции:

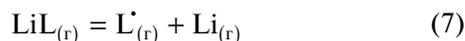


где  $\text{L}^\cdot - \text{CH}_3\text{COO}^\cdot ((\text{CH}_3)_3\text{CCOO}^\cdot)$ .

Принятое нами предположение вполне оправдано, различие в энтальпиях этих реакций зависит главным образом от разницы в величинах энтальпий сублимации и реакции диссоциации

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования пивалатов лития

Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ , кДж/моль
$\text{LiPiv}_{(\text{ТВ})}$	$\leq 804$
$\text{LiPiv}_{(\text{Г})}$	$\leq 627$
$(\text{LiPiv})_{2(\text{Г})}$	$\leq 1430$
$(\text{LiPiv})_{4(\text{Г})}$	$\leq 3017$



ацетатного и пивалатного комплексов лития в газовой фазе. Однако величины энтальпий реакций (7) для рассматриваемых карбоксилатных комплексов должны быть практически одинаковые, из чего следует, что разница в значениях энтальпий реакции (6) зависит только от разницы в величинах энтальпий сублимации ацетата и пивалата лития. Энтальпия реакции (6)  $\Delta_f H^\circ((6), 298.15) = 537.7$  кДж/моль рассчитывается по известным термодинамическим характеристикам ацетата лития:  $\Delta_f H^\circ(\text{LiOAc}, 298.15 \text{ К}) = -746.9$  кДж/моль [25] и  $\Delta_f H^\circ(\text{OAc}^\cdot, 298.15 \text{ К}) = -209.2$  кДж/моль [26]. В силу того, что структура конденсированной фазы ацетата лития представляет собой 3D-полимер [27], а фаза триметилуксусной (пивалевой) кислоты подобна пропионату и является 1D- и 2D-полимером [28], величина энтальпии реакции (6) для пивалатного комплекса должна быть несколько ниже (10–15 кДж/моль). С учетом этой возможной разницы были рассчитаны нижние пределы стандартных энтальпий образования конденсированного пивалата лития и молекул в газовой фазе (табл. 5).

По абсолютной величине парциального давления при  $T = 543$  К и энтальпии сублимации димера и тетрамера пивалата лития установили уравнение зависимости давления (Па) молекул  $(\text{LiPiv})_2$  и  $(\text{LiPiv})_4$  от температуры:

$$\lg p_{(\text{LiPiv})_2} = -(9100 \pm 400)/T + 15.5 \pm 0.1, \quad (8)$$

$$\lg p_{(\text{LiPiv})_4} = -(10160 \pm 160)/T + 17.7 \pm 0.1, \quad (9)$$

$490 \leq T \leq 550 \text{ К.}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К сожалению, детально сравнить полученные в данном исследовании термодинамические характеристики пивалата лития с литературными данными затруднительно, так как в литературе имеется всего одна работа [10] по изучаемой теме и три качественных исследования по анализу газовой фазы над карбоксилатами лития методом масс-спектрометрии [11–13]. В работе [10], посвященной исследованию процессов парообразования пивалатов щелочных металлов, приведен масс-спектр газовой фазы комплекса лития, который практически не отличается от масс-спектра, полученного в настоящей работе, кроме отсутствия в нем ионов  $\text{Li}^+$  и  $[\text{LiPiv}]^+$ . Отсутствие этих ионов можно объяснить высокой дискриминацией по массам у используемого прибора МИ 1201. В этой же работе приведено оценочное значение энтальпии сублимации молекул  $(\text{LiPiv})_2$  ( $\Delta_s H_T^\circ = 205.0 \pm 6.0$  кДж/моль), полученное по нерасшифрованному ионному току  $I_{[\text{Li}_2\text{Piv}]^+}$  и не противоречащее значению, найденному в настоящей работе. В работах [11–13] исследовали процессы ионизации электронным ударом, химической ионизацией, десорбционной ионизацией в поле, ионизацией в поле газовой фазы над карбоксилатами щелочных металлов на квадрупольном масс-спектрометре. На основании полученных масс-спектров авторы пришли к выводу, что карбоксилаты щелочных металлов – это легколетучие соединения. Газовая фаза над ними состоит из полимерных молекул вплоть до октамерных молекул в случае пивалата лития. Необходимо заметить, что эксперимент в работах [11–13] был поставлен таким образом, что исследованию подвергали ненасыщенный пар, степень полимеризации которого была значительно ниже насыщенного. Таким образом, можно отметить, что имеющиеся в литературе данные находятся в полном согласии с выполненным исследованием.

Найденные термодинамические характеристики парообразования пивалата лития позволяют рекомендовать его в качестве прекурсора в методе МО CVD для получения оксидных пленок или покрытий. Это соединение обладает относительно простым составом насыщенного пара, высокой летучестью, простотой синтеза и устойчивостью на воздухе.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Элементный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dudney N.J.* // *Interface (The Electrochemical Society)*. 2008. V. 17. № 3. P. 44.
2. *Nishide H., Oyaizu K.* // *Science*. 2008. V. 319. P. 737. <https://doi.org/10.1126/1151831>
3. *Choi W.-G., Yoon S.-G.* // *J. Power Sources*. 2004. V. 125. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.014>
4. *Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // *Электрохимическая энергетика*. 2009. Т. 9. № 2. С. 57.
5. *Wang B., Bates J.B., Hart F.X. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 10. P. 3203. <https://doi.org/10.1149/1.1837188>
6. *Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B.J. et al.* // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. P. 33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00327-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00327-1)
7. *Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B.J. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 59. <https://doi.org/10.1149/1.1393157>
8. *Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al.* // *J. Power Sources*. 1993. V. 43. № 1–3. P. 103. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
9. *Yu X., Bates J.B., Jellison G.E. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 2. P. 524. <https://doi.org/10.1149/1.1837443>
10. *Хоретоненко Н.М.* Структурные и термодинамические исследования пивалатов некоторых непереходных металлов. Автореф. ... канд. хим. наук. М., 1998. 22 с.
11. *Edward White V.* // *Org. Mass Spectrometry*. 1978. V. 13. № 9. P. 495. <https://doi.org/10.1002/oms.1210130903>
12. *Matsumoto K., Kosugi Y., Yanagisawa M. et al.* // *Org. Mass Spectrometry*. 1980. V. 15. № 12. P. 606. <https://doi.org/10.1002/oms.1210151203>
13. *Cao Y., Busch K.L.* // *J. Inorg. Chem.* 1994. V. 33. P. 3970. <https://doi.org/10.1021/ic00096a022>
14. *Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
15. *Kayumova D.B., Malkerova I.P., Shmelev M.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 125. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010121>
16. *Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 778. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
17. *Горохов Л.Н.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., мех., физ. химия*. 1958. С. 231.
18. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
19. *Otvose J.W., Stevenson D.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. P. 546. <https://doi.org/10.1021/ja01584a009>
20. *Guido M., Gigli G.* // *High Temp. Sci.* 1975. V. 7. № 2. P. 122.
21. *Meyer R.T., Lynch A.W.* // *High Temp. Sci.* 1973. V. 5. № 3. P. 192.

22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 2.
23. *Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N., Shmelev M.A. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121842>
24. *Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al.* // *J. Therm Anal. Calorim.* 2008. V. 92. P. 743.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-008-9019-x>
25. *Рудницкий Л.А.* // *Журн. физ. химии.* 1961. Т. 35. С. 1853.
26. *Gray P., Thynne J.C.J.* // *Nature (Engl.).* 1961. № 191. P. 1357.  
<https://doi.org/10.1038/1911357a0>
27. *Martínez Casado F.J., Ramos Riesco M., Redondo M.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. № 11. P. 1021.  
<https://doi.org/10.1021/cg1010133>
28. *Martínez Casado F.J., Ramos Riesco M., Garcia Perez M.V. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 39. P. 12896.  
<https://doi.org/10.1021/jp9047715>