

На правах рукописи

**АНИПЧЕНКО Борис Владимирович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И РАСЧЕТ  
СОСТАВОВ И ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ЭВТЕКТИК В  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ  
ИЗ СОЛЕЙ ЛИТИЯ И КАЛИЯ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Самара – 1999

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии  
Самарского государственного технического университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
И.К. Гаркушин;  
кандидат химических наук  
Т.Т. Мифтахов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Л.А. Онучак  
кандидат химических наук, доцент  
Г.С. Муковнина

Ведущее предприятие: Институт химии твердого тела УрО РАН

Защита состоится 2 июня 1999 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета К.063.94.03 при Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. акад. Павлова, 1, химический факультет, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного университета по адресу: г. Самара, ул. акад. Павлова, 1.

Автореферат разослан " 27 " Апрель 1999 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, доктор химических наук

В.А. Блатов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Солевые расплавы находят практическое применение в качестве: сред для проведения химических реакций, сред для выращивания монокристаллов и полупроводниковых соединений, растворителей тугоплавких оксидов, электролитов разнообразного назначения, флюсов для сварки и пайки, рабочих тел тепловых аккумуляторов, носителей для сглаживания пиковых нагрузок устройств, работающих при высоких температурах, ядерного горючего и др.

Состав с требуемыми технологическими свойствами может быть получен из различного сочетания компонентов. Однако, легче достичь заданных значений свойств, используя композиции на основе нескольких компонентов (двух, трех и более). В этом случае для получения состава с заданными свойствами требуется исследование физико-химической системы, включающей несколько компонентов. Часто поиск требуемых технологических составов сводится в выявлению в системах эвтектических составов (как обладающих минимальной температурой плавления) и определению их свойств (плотность, вязкость, теплопроводность, теплоемкость, электропроводность, энтальпия плавления и др.).

Если не требуется большая точность определения характеристик точек невариантного равновесия и описания моно- и дивариантных равновесий, можно воспользоваться расчетными или расчетно-экспериментальными методами. Разнообразные расчетные методы, использующие как эмпирические, так и строгие термодинамические соотношения, позволяют значительно сократить время изучения системы и получать результаты различной точности. Расчетные методы могут быть использованы как независимо от экспериментальных, так и в сочетании с последними для исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах (МКС).

**Целью работы** является:

- разработка метода расчета составов и температур плавления эвтектик в многокомпонентных солевых системах;
- апробация метода на достаточно большом массиве экспериментально изученных МКС;
- исследование физико-химического взаимодействия в МКС из солей лития и калия с применением предлагаемого метода;
- поиск составов для использования в качестве расплавленных электролитов химических источников тока (ХИТ).

**Научная новизна работы.** Предложены и апробированы два варианта метода расчета составов и температур плавления эвтектик в солевых системах с числом компонентов четыре и более. Изучено химическое взаимодействие и фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах  $Li, K \parallel Cl, VO_3, MoO_4$ ,  $Li, K \parallel Cl, VO_3, WO_4$  и  $Li \parallel F, Cl, VO_3, MoO_4$ . Экспериментально определены составы и температуры плавления смесей, отвечающих точкам невариантного равновесия в двух-, трех- и четырехкомпонентных системах. С применением двух вариантов предлагаемого мето-

да рассчитаны составы и температуры плавления эвтектик в двух четырехкомпонентных системах. Показана хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных по характеристикам нонвариантных точек. Определены энтальпии плавления двух эвтектических составов, перспективных для практического использования.

**Практическая ценность работы.** Выявлено четыре состава, пригодных для использования в качестве расплавленных электролитов химических источников тока.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на Международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы" (Пермь, 1997 г.) и на XI Конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 1998 г.).

**Публикации.** По содержанию диссертации опубликовано 8 работ.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 97 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц, 41 рисунок; и состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы из 87 наименований и приложения.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04786 "Разработка теплоаккумулирующих материалов для систем теплоснабжения и терморегулирования") и в соответствии с госбюджетной темой (№ 01980005133 "Физико-химический анализ многокомпонентных солевых, оксидно-солевых, органических и других типов систем. Разработка составов одно- и многоцелевого назначения на основе низкоплавких составов указанных типов систем").

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Проанализированы методы исследования физико-химического взаимодействия в многокомпонентных системах. Выбраны наиболее рациональные методы для разбиения политопов составов на единичные составляющие, описания химического взаимодействия, определения характеристик точек нонвариантного равновесия. Дан критический анализ методов расчета составов и температур плавления смесей, отвечающих точкам нонвариантного равновесия. Методы, основанные на математическом описании поверхностей кристаллизации, как правило, дают большую ошибку при использовании линейных моделей, то есть при описании поверхности кристаллизации плоскостью. При использовании моделей второго порядка необходимы дополнительные данные о кривизне поверхностей и (или) линий ликвидуса. Из методов, базирующихся на строгих термодинамических соотношениях, наиболее пригоден для использования метод Мартыновой – Сусарева. Метод Мартыновой – Сусарева прост в реализации, однако, его применение ограничено только трех- и четырехкомпонентными системами. Этот метод не позволяет рассчитать температуру плавления четверной эв-

тектики. Прост для использования метод определения температуры плавления эвтектик в МКС с числом компонентов до 15...20, предложенный Бережным, но не позволяющий рассчитать состав эвтектической точки.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА СОСТАВОВ И ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ЭВТЕКТИК В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

Предлагаемый метод основан на известной закономерности: температура плавления низкоплавких эвтектических составов в системах с увеличением числа компонентов стремится к определенному предельному значению. В более общем смысле эту закономерность можно назвать принципом выравнивания свойств [1]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (f_n - f_{n-1}) \rightarrow 0, \quad (1)$$

где  $n$  – число компонентов;  $f_n$  и  $f_{n-1}$  – свойства  $n$ - и  $(n-1)$ -компонентных эвтектических составов, соответственно. Выражение (1) применимо к системам с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии или ограниченной небольшой областью концентраций. Предварительно необходимо провести разбиение исследуемой МКС на фазовые единичные блоки (ФЕБы).

Рассмотрим понижение минимальной температуры плавления эвтектических составов в  $n$ -компонентной системе, используя зависимость температур плавления низкоплавких эвтектик  $t_{пл}$  ( $\ln t_{пл}$ ) от концентраций компонентов  $x_i$  ( $\ln x_i$ ). Для  $n$ -компонентного ФЕБа функции  $t_{пл}(x_i)$  и  $\ln t_{пл}(\ln x_i)$  представляют собой набор  $(n-1)$  точек, где пара значений  $t_{пл}, x_i$  – это температура плавления ( $^{\circ}\text{C}$ ) и концентрация (мол. %)  $i$ -го компонента в эвтектической смеси. Функции  $t_{пл}(x_i)$  и  $\ln t_{пл}(\ln x_i)$  для каждого компонента  $i$  ( $i=1 \dots n$ )  $n$ -компонентного ФЕБа строятся следующим образом:

- 1) индивидуальному компоненту  $i$  ( $n=1$ ) соответствует  $x_i=100\%$ ;
- 2) последовательно рассматриваются ФЕБы, содержащие компонент  $i$ , с числом вершин 2, 3, ...,  $(n-1)$ ; из всех эвтектических составов в ФЕБах одинаковой размерности выбираются обладающие минимальной температурой плавления.

Изначально функции  $t_{пл}(x_i)$  и  $\ln t_{пл}(\ln x_i)$  заданы таблично как совокупность  $(n-1)$  точек. Функции являются дискретными и имеют физический смысл только в узловых точках – координатах эвтектик в подсистемах с числом компонентов 1, 2, ...,  $(n-1)$ . Для дальнейших расчетов функции необходимо описать аналитически, сделав допущение о непрерывности функции на отрезке  $x_i=0 \dots 100\%$ .

Экстраполяцией зависимостей  $t_{пл}(x_i)$  и  $\ln t_{пл}(\ln x_i)$  в сторону уменьшения температуры можно определить состав и температуру плавления  $n$ -компонентной эвтектики, учитывая, что сумма концентраций компонентов равна 100%. Для удобства переходя к зависимости вида  $x_i(t_{пл})$  и решая уравнение

$$\sum_{i=1}^n x_i(t_{пл}) = 100\% \quad (2)$$

численными методами, задавая  $t_{пл}$ , можно определить температуру плавления и концентрации компонентов в  $n$ -компонентной эвтектике. Проанализировав около 20 многокомпонентных систем, нами установлено, что зависимость  $\ln t_{пл}(\ln x_i)$  имеет линейный вид и описывается функцией вида  $\ln t_{пл} = a \ln x_i + b$ , зависимость  $t_{пл}(x_i)$  не может быть с достаточной степенью точности описана функцией какого-либо одного вида. Для приближения нами использованы функции различного вида: полиномиальные, логарифмические, степенные и их комбинации. Для этой процедуры в работе использованы пакеты Jandel TableCurve™ 2.03 и Microsoft Excel™ 7.0. В случае использования функции  $\ln t_{пл} = a \ln x_i + b$  после элементарных преобразований уравнение (2) примет вид

$$\sum_{i=1}^n x_i(t) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{t}{e^{b/a}} \right)^{1/a_i} = 100 \% . \quad (3)$$

Реализация предлагаемого метода рассмотрена на примере экспериментально изученной ранее другими авторами четырехкомпонентной системы  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-LiF-NaF}$ , развертка граней концентрационного тетраэдра приведена на рис. 1 (концентрации выражены в мол. %). Система выбрана потому, что в двухкомпонентной системе  $\text{BaF}_2\text{-LiF}$  образуется соединение  $\text{LiBaF}_3$  инконгруэнтного плавления, что приводит к образованию тройных и четверной перитектических точек.

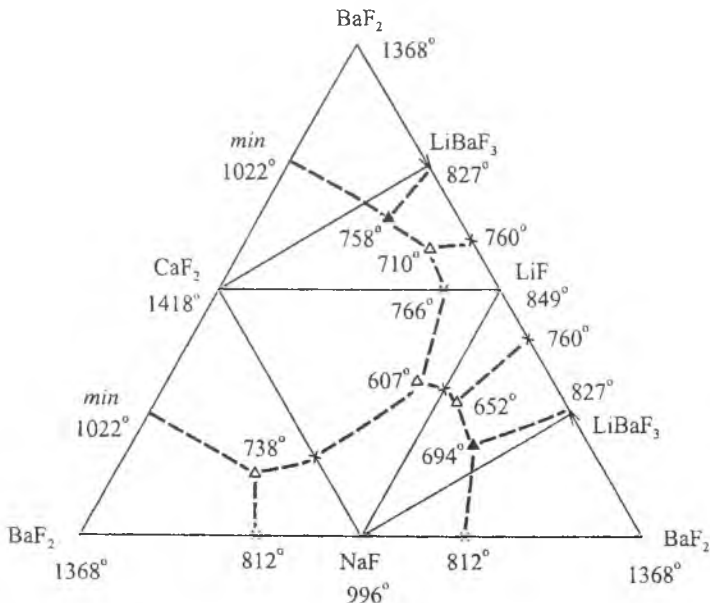


Рис. 1. Развертка граней концентрационного тетраэдра системы  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-LiF-NaF}$

При построении зависимости  $t_{пл}(x_i)$  и  $\ln t_{пл}(\ln x_i)$  для каждого компонента учитывали в порядке увеличения мерности следующие подсистемы:  $BaF_2 \rightarrow BaF_2-LiF \rightarrow BaF_2-LiF-NaF$ ;  $CaF_2 \rightarrow CaF_2-LiF \rightarrow CaF_2-LiF-NaF$ ;  $LiF \rightarrow LiF-NaF \rightarrow LiF-NaF-CaF_2$ ;  $NaF \rightarrow NaF-LiF \rightarrow NaF-LiF-CaF_2$  (рис. 2, 3).

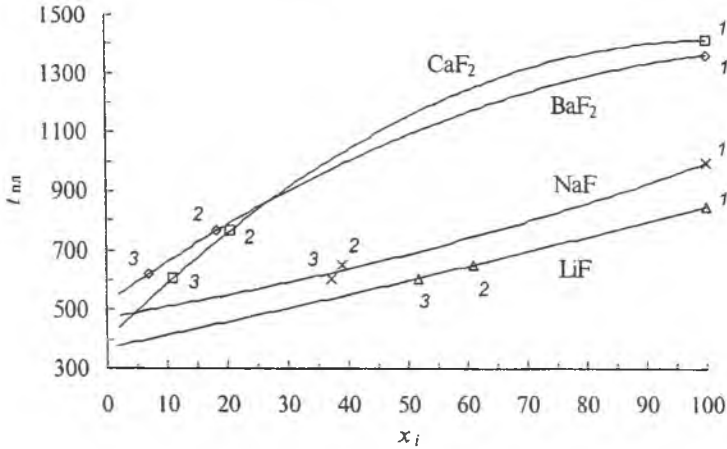


Рис. 2. Зависимости  $t_{пл}(x_i)$  для компонентов системы

$BaF_2-CaF_2-LiF-NaF$

(1 - индивидуальные вещества, 2 - двухкомпонентные системы, 3 - трехкомпонентные системы)

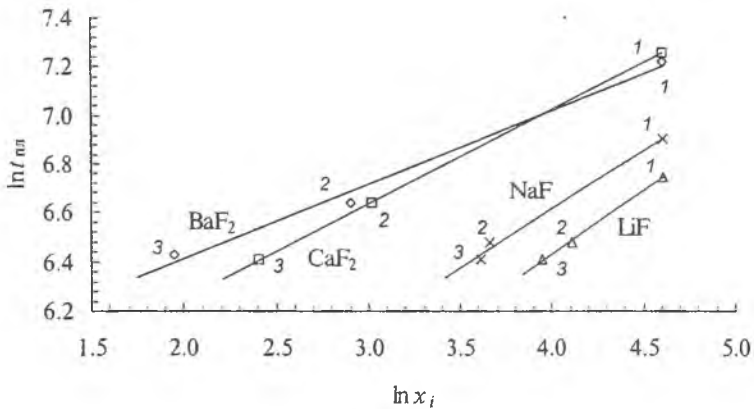


Рис. 3. Зависимости  $\ln t_{пл}=a \ln x_i + b$  для компонентов

системы  $BaF_2-CaF_2-LiF-NaF$

(1 - индивидуальные вещества, 2 - двухкомпонентные системы, 3 - трехкомпонентные системы)

Таблица 1. Составы эвтектических точек

№	Система	Состав эвтектики, мол. %			
		эксперимент	расчет по предлагаемому методу		расчет по методу Мартыновой – Сусарева
			$x_i(t_{пл})$	$\ln t_{пл} = a \ln x_i + b$	
1	BaF <sub>2</sub>	5.8	5.1	6.6	6.3
	CaF <sub>2</sub>	9.2	10.2	10.4	10.4
	LiF	49.2	48.0	49.6	48.4
	NaF	35.8	36.7	33.4	34.9
2	LiF	16.5	15.7	17.0	14.0
	LiCl	47.0	38.2	44.5	41.2
	LiVO <sub>3</sub>	28.8	31.6	25.3	29.9
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	7.6	14.5	13.1	14.9
3	KCl	15.2	14.4	12.2	13.4
	KVO <sub>3</sub>	68.3	69.3	74.1	72.0
	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	8.0	7.9	7.5	7.0
	LiKWO <sub>4</sub>	8.5	8.4	6.2	7.6

Таблица 2. Температуры плавления эвтектических составов

№ системы	Температура плавления эвтектики, °С			
	эксперимент	расчет по предлагаемому методу		расчет по методу Бережного
		$x_i(t_{пл})$	$\ln t_{пл} = a \ln x_i + b$	
1	597*	589	591	576
2	387	424	411	428
3	414	422	429	433

\*Температура уточнена экспериментально в данной работе.

Температура плавления и состав четверной эвтектики как решение уравнений (2) и (3) для системы BaF<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>–LiF–NaF приведены в табл. 1, 2. В табл. 1, 2 также приведены экспериментально определенные состав и температура плавления четверной эвтектики.

С целью апробации предлагаемого метода и определения его точности были рассчитаны составы и температуры плавления эвтектик в выборке из 20 многокомпонентных систем (19 четырех- и 1 пятикомпонентной) по уравнениям (2) и (3). Для сравнения были рассчитаны составы эвтектических точек в 19 четырехкомпонентных системах по методу Мартыновой – Сусарева и температуры плавления эвтектик в 19 четырех- и 1 пятикомпонентных системах по методу Бережного.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ИЗ СОЛЕЙ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

Основная цель экспериментальной работы – проверка предлагаемого метода расчета составов и температур плавления эвтектических смесей в многокомпонентных системах, а также поиск составов, используемых в качестве: расплавленных электролитов химических источников тока. Исходя из этих двух основных задач, спланирован объем экспериментальной работы в многокомпонентных системах, изученных в настоящей работе.



**Инструментальное обеспечение исследований.** Для экспериментального изучения физико-химического взаимодействия использован комплекс методов. Основным методом исследования фазовых равновесий служил дифференциальный термический анализ (ДТА). В качестве датчика температуры использовалась платина–платинородиевая термопара. Для регистрации кривых ДТА применяли электронный автоматический потенциометр КСП-4. Скорость нагрева (охлаждения) образцов в печи составляла 10...15 °С/мин. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "ч.д.а."

Для контроля чистоты исходных реактивов и идентификации фаз в системах, где протекают химические реакции, использован рентгенофазовый анализ (РФА), проводившийся на дифрактометре ДРОН-3.0. Съемка дифрактограмм осуществлялась на излучении  $\text{CuK}\alpha$  с никелевым  $\beta$ -фильтром, скорость съемки – 1 град/мин. Образцы для РФА отжигали в течение 6 часов в платиновых тиглях при температуре на 10...20 °С ниже температур конечного затвердевания расплавов, закаляли во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям  $d$  (нм) и относительным интенсивностям рефлексов  $I$  (%) с использованием картотеки ASTM и программы XRAYAN<sup>TM</sup> 1.80.

Удельные энтальпии плавления некоторых эвтектических составов определены при помощи количественного ДТА.

**Разбиение (дифференциация) политопов составов четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$  и  $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{WO}_4$**  проведено с использованием теории графов. Исходной информацией являлось положение стабильных секущих элементов в системах низшей размерности (рис. 4).

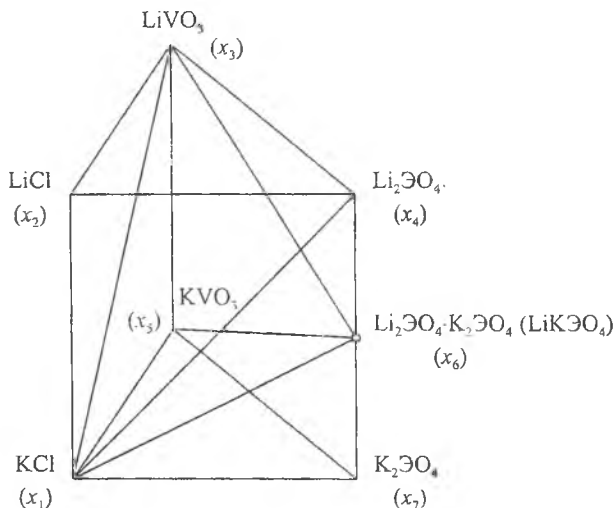


Рис. 4. Призма состава четырехкомпонентных взаимных систем

$\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{ЭO}_4$  (где Э - Mo, W)

Составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(x_2 + x_5)(x_2 + x_6)(x_2 + x_7)(x_3 + x_7)(x_4 + x_5)(x_4 + x_7) \quad (4)$$

В результате решения логического выражения с учетом закона поглощения получен набор однородных графов:

$$x_2x_3x_4 + x_2x_4x_7 + x_2x_5x_7 + x_5x_6x_7 \quad (5)$$

Путем выписывания недостающих вершин для этих графов, получена совокупность фазовых единичных блоков (ФЕБов):



Общие грани каждой пары смежных стабильных тетраэдров определяют три стабильных секущих треугольника:  $\text{KCl}-\text{LiVO}_3-\text{Li}_2\text{ЭО}_4$ ,  $\text{KCl}-\text{LiVO}_3-\text{LiKЭО}_4$  и  $\text{KCl}-\text{KVO}_3-\text{LiKЭО}_4$ , где Э – Mo, W.

**Описание химического взаимодействия в системах Li, K || Cl, VO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub> и Li, K || Cl, VO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub> на основе их дифференциации** выполнено методом ионного баланса. Исходная смесь любого состава рассматриваемой системы после ее расплавления и кристаллизации принадлежит только одному ФЕБу или секущему элементу мерности  $n-1$  или  $n-2$  и т. д. (где  $n$  – компонентность системы). Определяется стабильный элемент полиэдра составов, в объем которого попадает состав, после протекания всех химических превращений, кристаллизации расплава и установления равновесия. Этот факт устанавливается подбором коэффициентов при различных комбинациях ионов, определяемых с помощью разбиения, в уравнении фазовой реакции при заданной фиксированной его левой части. Для определения фазовой реакции и набора химических реакций необходимо осуществить перебор всех ФЕБов и секущих элементов, полученных в результате разбиения, до тех пор, пока в одном из них не произойдет уравнивание содержания ионов в левой и правой части уравнения химической реакции.

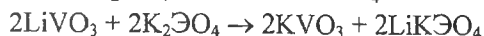
Например, возьмем исходный состав из *трех* солей



Формируем правую часть уравнения, поочередно перебирая фазовые единичные блоки и стабильные секущие треугольники. Из всех элементов стабильного фазового комплекса только для секущего треугольника  $\text{KCl}-\text{KVO}_3-\text{LiKЭО}_4$  количество соответствующих ионов в левой и правой частях уравнения совпадают:



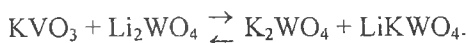
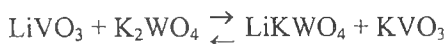
Выражение (6) – это фазовая реакция, протекающая в исходной смеси. Имея фазовую реакцию (брутто-реакцию), можно определить набор химических реакций, на которые она разлагается:



Рассуждая аналогично, можно для любого состава взаимной системы

описать химические реакции и определить состав продуктов реакции на основе разбиения взаимной системы.

**Четырехкомпонентная взаимная система Li, K || Cl, VO<sub>3</sub>, WO<sub>4</sub>** (рис. 5). Впервые изучена в настоящей работе. Произведено разбиение на фазовые единичные блоки трехкомпонентной взаимной системы Li, K || VO<sub>3</sub>, WO<sub>4</sub>. На основании анализа дифрактограмм закристаллизованных и отожженных образцов составов 50.0 мол. % LiVO<sub>3</sub> + 50 мол. % K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (состав 1) и 50.0 мол. % KVO<sub>3</sub> + 50 мол. % Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (состав 2) установили, что в твердом состоянии в образце 1 присутствуют две фазы: LiKWO<sub>4</sub> и KVO<sub>3</sub>. Образец 2 после кристаллизации содержит смесь фаз: LiKWO<sub>4</sub>, LiVO<sub>3</sub>, KVO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, а также, возможно, LiV<sub>0.67</sub>W<sub>1.33</sub>O<sub>6</sub> и Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Присутствие в твердом состоянии в составах 1 и 2 соединения LiKWO<sub>4</sub> позволило достоверно сделать вывод о протекании в системе следующих реакций:



Присутствие в образце 2 более двух фаз, а также соединений LiV<sub>0.67</sub>W<sub>1.33</sub>O<sub>6</sub> и Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, говорит о том, система Li, K || VO<sub>3</sub>, WO<sub>4</sub> не может разбита на фазовые единичные составляющие, опираясь на представления о равновесном характере химических превращений и равновесной кристаллизации фаз.

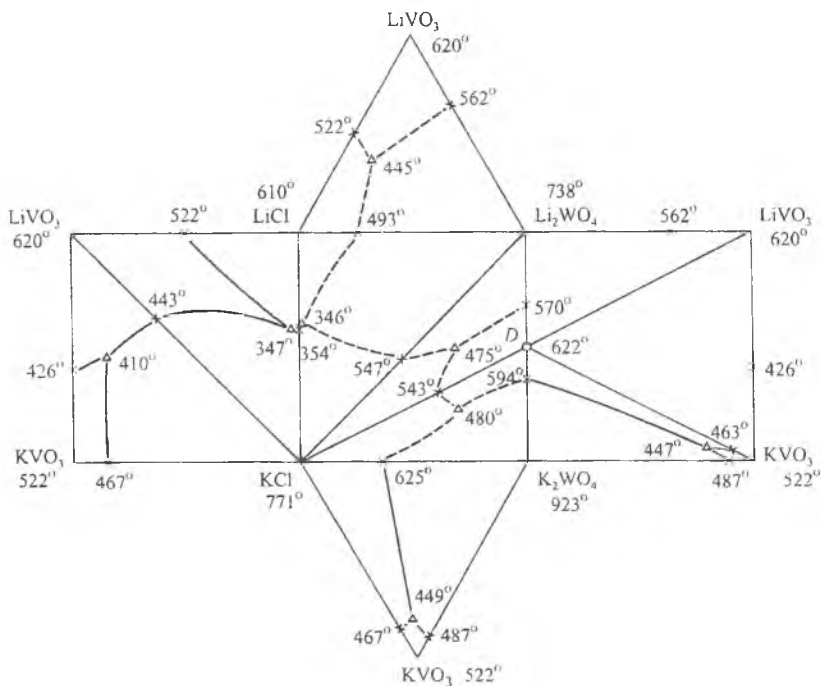


Рис. 5. Развертка граней призмы состава системы Li, K || Cl, VO<sub>3</sub>, WO<sub>4</sub> (D -- LiKWO<sub>4</sub>)

С уверенностью можно выделить лишь одну стабильную секущую  $KVO_3-LiKWO_4$  (опираясь на данные РФА образца 1) и один фазовый единичный блок  $KVO_3-K_2WO_4-LiKWO_4$  (рис. 5). Впервые с применением проекционно-термографического метода (ПТГМ) определены составы и температуры плавления сплавов (табл. 3), отвечающих точкам невариантного равновесия в трехкомпонентной системе  $KCl-KVO_3-K_2WO_4$  [3], стабильной секущей  $KVO_3-LiKWO_4$ , стабильных треугольниках  $KVO_3-K_2WO_4-LiKWO_4$ ,  $KCl-LiVO_3-Li_2WO_4$ ,  $KCl-KVO_3-LiKWO_4$  и стабильном тетраэдре  $KCl-KVO_3-K_2WO_4-LiKWO_4$  (рис. 6, 7).

**Четырехкомпонентная взаимная система  $Li, K \parallel Cl, VO_3, MoO_4$**  (рис. 8). Данная система впервые изучена в настоящей работе. Системы  $KVO_3-K_2MoO_4$ ,  $Li, K \parallel VO_3, MoO_4$  и  $LiCl-LiVO_3-Li_2MoO_4$  [3, 7] впервые исследованы в данной работе. Разбиение системы  $Li, K \parallel VO_3, MoO_4$  на ФЕБЫ аналогично системе  $Li, K \parallel VO_3, WO_4$ . Стабильными элементами являются секущая  $KVO_3-LiKMoO_4$  и треугольник  $KVO_3-K_2MoO_4-LiKMoO_4$ . С применением проекционно-термографического метода (ПТГМ) определены составы и температуры плавления сплавов (табл. 3), отвечающих точкам невариантного равновесия в трехкомпонентной системе  $LiCl-LiVO_3-Li_2MoO_4$ , стабильной секущей  $KVO_3-LiKMoO_4$ , стабильном треугольнике  $KCl-LiVO_3-Li_2MoO_4$ .

**Четырехкомпонентная система  $Li \parallel F, Cl, VO_3, MoO_4$**  [8] (рис. 9, 10). Данная система впервые изучена в настоящей работе. В системе не протекают химические реакции.

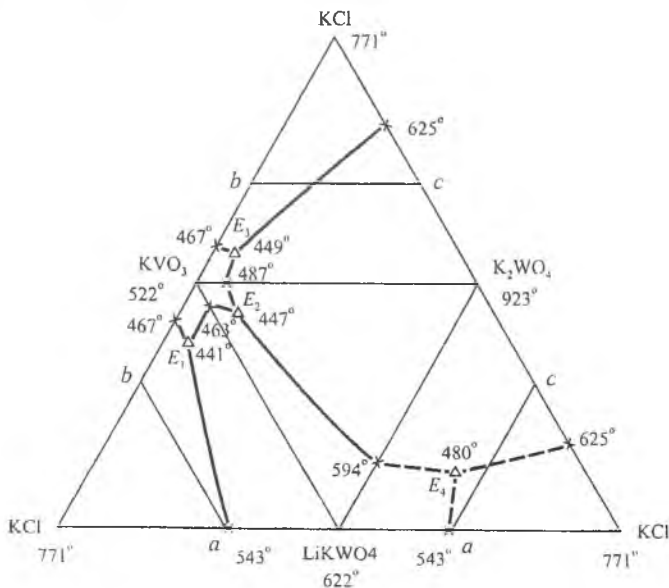


Рис. 6. Развертка граней концентрационного тетраэдра системы  $KCl-KVO_3-K_2WO_4-LiKWO_4$

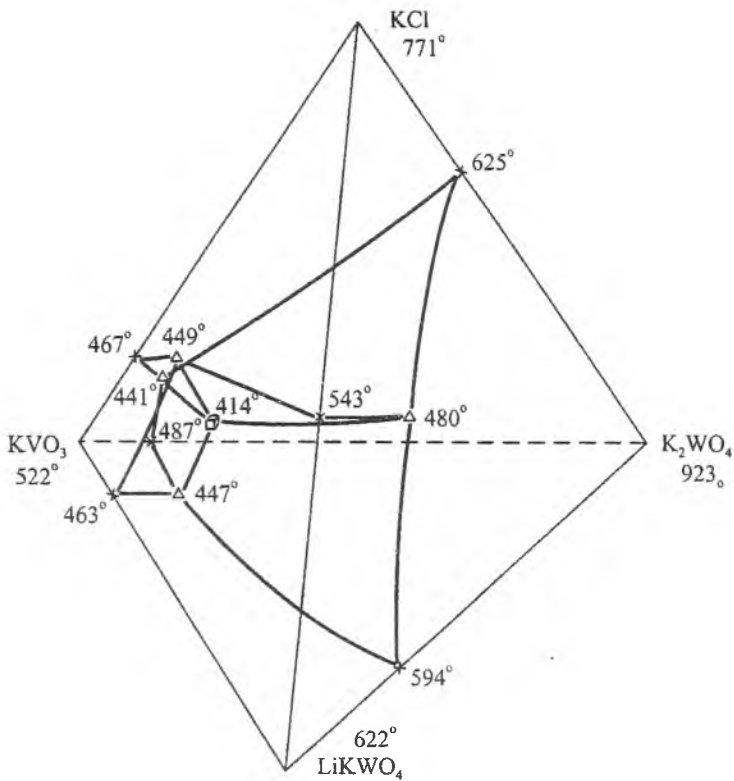


Рис. 7. Концентрационный тетраэдр системы  $\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiKWO}_4$

Таблица 3. Характеристики эвтектических точек изученных систем

Система	Концентрации компонентов, мол. %				Температура плавления, °С	Удельная энтальпия плавления, кДж/кг
	1	2	3	4		
$\text{KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$	89.0	11.0	–	–	472	
$\text{KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$	81.8	18.2	–	–	431	
$\text{KVO}_3\text{-LiKWO}_4$	90.5	9.5	–	–	463	
<b><math>\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4</math></b>	<b>49.5</b>	<b>33.7</b>	<b>16.8</b>	–	<b>440</b>	<b>238</b>
$\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$	11.8	80.2	8.0	–	449	
$\text{KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiKWO}_4$	79.2	9.0	11.8	–	447	
<b><math>\text{KCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4</math></b>	<b>27.9</b>	<b>60.6</b>	<b>11.5</b>	–	<b>365</b>	
$\text{KCl-KVO}_3\text{-LiKWO}_4$	15.0	76.0	9.0	–	441	
<b><math>\text{KCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4</math></b>	<b>26.2</b>	<b>58.7</b>	<b>15.1</b>	–	<b>387</b>	
$\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiKWO}_4$	15.2	68.3	8.0	8.5	414	
<b><math>\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4</math></b>	<b>16.5</b>	<b>47.0</b>	<b>28.8</b>	<b>7.6</b>	<b>387</b>	<b>226</b>

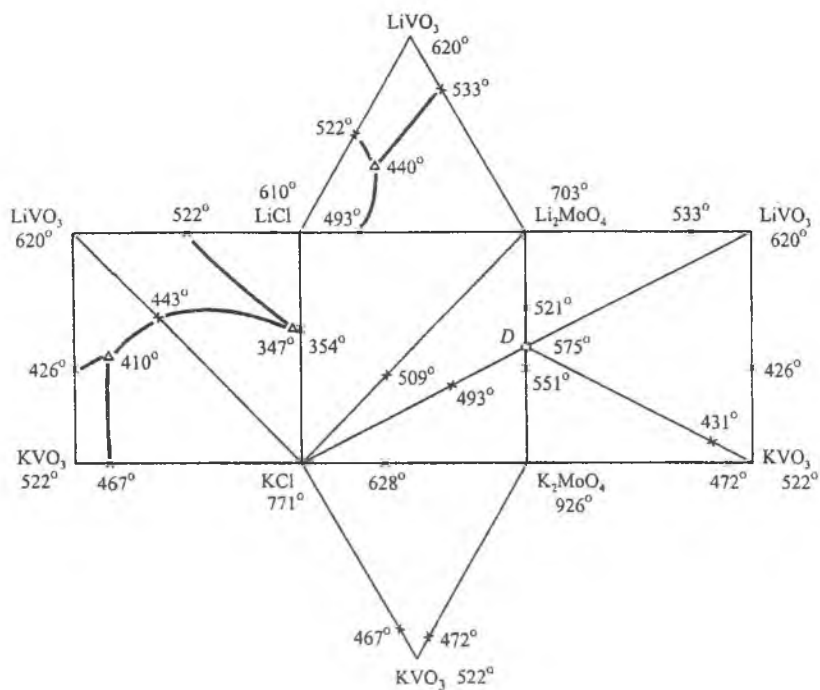


Рис. 8. Развертка граней призмы состава системы  $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$  ( $D$  –  $\text{LiKMoO}_4$ )

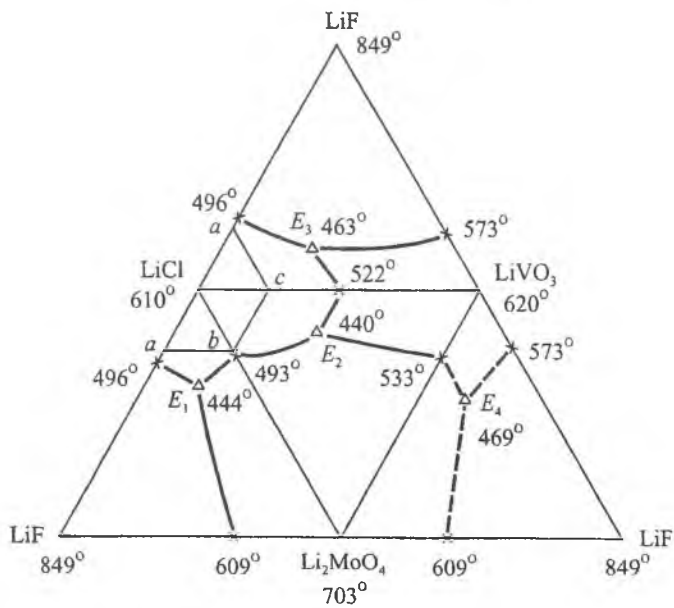


Рис. 9. Развертка граней концентрационного тетраэдра системы  $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

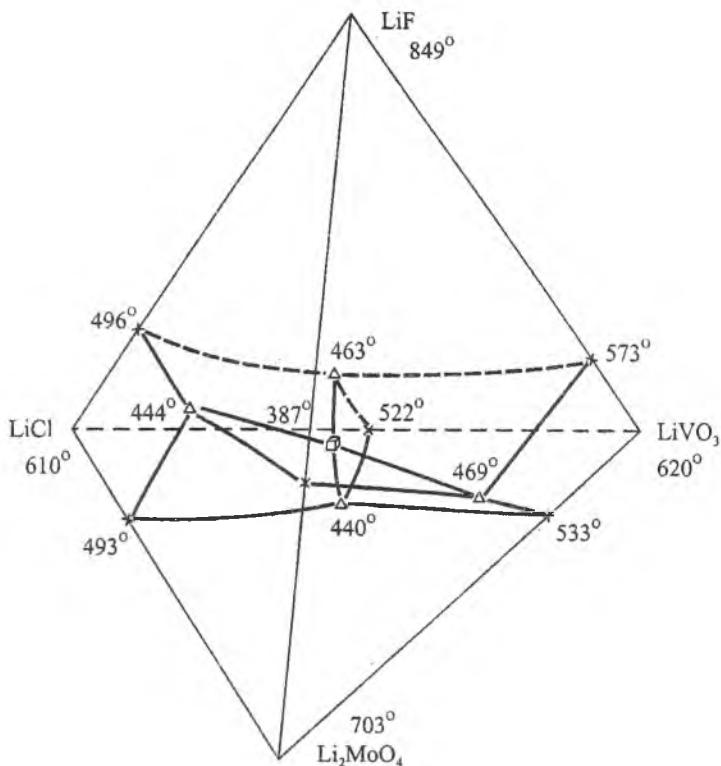


Рис. 10. Концентрационный тетраэдр системы  $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

Фазовые равновесия в системе  $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$  исследованы с применением ПТГМ. Последовательным двукратным ортогональным проецированием и исследованием разрезов методом ДТА определен состав и температура плавления четверной эвтектики (табл. 3). Стабильный тетраэдр состоит из объемов кристаллизации фторида, хлорида, метаванадата и молибдата лития.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчетное и экспериментальное определение составов и температур плавления эвтектик в многокомпонентных солевых системах. Для оценки точности предлагаемого метода расчета составов температур плавления эвтектик в многокомпонентных системах и сравнения его с существующими рассчитаны абсолютные и относительные ошибки определения составов эвтектических точек различными методами для выборки из 19 четырех- и 1 пятикомпонентной систем. Наибольшее абсолютное отклонение в определении составов четверных эвтектических точек по предлагаемому методу, используя функции  $x_i(t_{\text{пл}})$  составило 8.3 мол. %, используя функции  $\ln t_{\text{пл}} = a \ln x_i + b - 7.0$  мол. %. Полученные максимальные абсолютные отклонения сопоставимы с наибольшей абсолютной ошибкой при расчете по методу Мартыновой – Сусарева, имеющей величину 7.8 мол. %. Средние от-

носительные ошибки вычисления составов эвтектических точек составляют для предлагаемого метода 28,8 % (используя функции  $x_i(t_{пл})$ ), 33,3 % (используя функции  $\ln t_{пл} = a \ln x_i + b$ ) и 32,3 % для метода Сусарева – Мартыновой. При определении температуры плавления эвтектик максимальные абсолютные ошибки для предлагаемого метода составляют при использовании функций  $x_i(t_{пл}) - 14$  °С, при использовании функций  $\ln t_{пл} = a \ln x_i + b - 30$  °С; для метода Бережного максимальная абсолютная ошибка имеет величину  $-62$  °С. Средние относительные ошибки вычисления температуры составляют для предлагаемого метода, используя функции  $x_i(t_{пл})$ ,  $\ln t_{пл} = a \ln x_i + b$  и для метода Бережного соответственно 1,3 %, 1,6 % и 5,0 %.

На основании анализа абсолютных и относительных ошибок определения составов и температур плавления эвтектик в МКС сделан вывод о том, что предлагаемый метод по точности определения составов четверных эвтектических точек сопоставим с методом Сусарева – Мартыновой. Однако, предлагаемый метод позволяет рассчитать не только состав эвтектической точки в системах с числом компонентов четыре и более, но и определить температуру плавления эвтектики. Точность вычисления температур плавления эвтектических составов по предлагаемому методу намного выше, чем по методу Бережного.

После апробации предлагаемого нами метода, рассчитали составы и температуры плавления в стабильных тетраэдрах  $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiKWO}_4$ , предварительно получив требуемые данные о характеристиках точек невариантного равновесия из литературных источников или экспериментально. Для сравнения были вычислены составы эвтектических точек по методу Мартыновой – Сусарева и температуры плавления эвтектик по методу Бережного. Затем эти тетраэдры были исследованы нами экспериментально с применением ПТГМ. Сопоставленные результаты расчетного и экспериментального исследования приведены в табл. 1, 2.

**Физико-химическое взаимодействие в системах из солей лития и калия.** Характерной особенностью кислородсодержащих соединений вольфрама, молибдена и, особенно, ванадия является большое число образующихся фаз. Ванадий образует ряд сложных солей – так называемых гетерополисолей, являющихся ванадомолибдатами, ванадовольфраматами и т. д.

Трехкомпонентную взаимную систему  $\text{Li, K} \parallel \text{VO}_3, \text{WO}_4$  можно представить как стабильное сечение пятикомпонентной системы  $\text{Li-K-V-W-O}$  (рис. 11). В области системы  $\text{Li, K} \parallel \text{VO}_3, \text{WO}_4$ , лежащей за пределами стабильного треугольника  $\text{KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiKWO}_4$ , установлен сдвиг состава с плоскости стабильного сечения системы  $\text{Li-K-V-W-O}$  в область соединений ванадия с меньшим содержанием кислорода. Об образовании неравновесных фаз свидетельствуют данные рентгенофазового анализа закристаллизованного состава 50 мол. %  $\text{KVO}_3 + 50$  мол. %  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . Появление на дифрактограмме линий, соответствующих соединению  $\text{LiV}_{0,67}\text{W}_{1,33}\text{O}_6$  свидетельствует о смещении полученного состава с плоскости стабильного сечения  $\text{LiVO}_3\text{-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ .



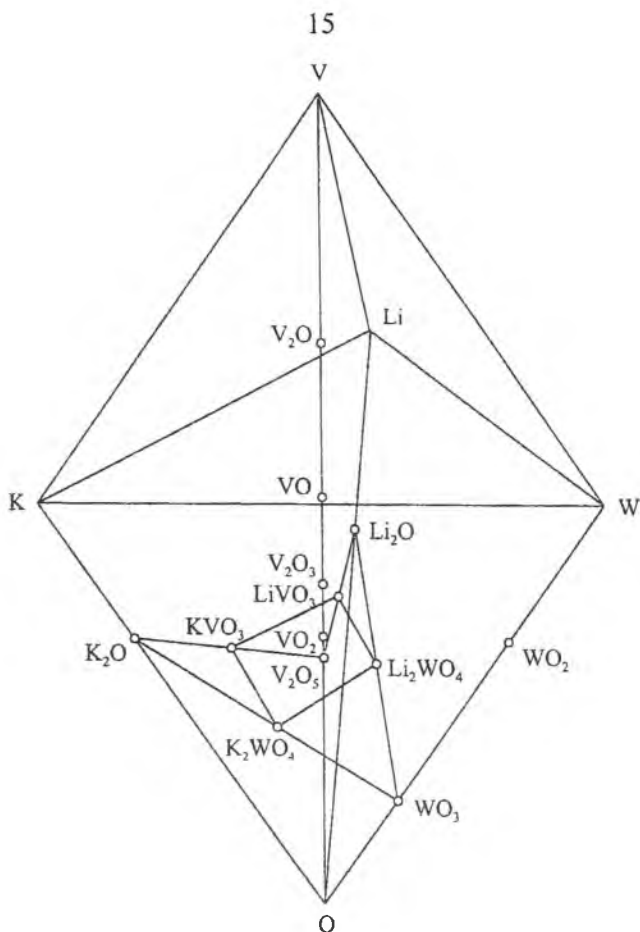


Рис. 9. Политоп состава системы Li-K-V-W-O

**Прикладные исследования.** В последнее время уделяется большое внимание созданию длительно работающих аккумуляторов с расплавленными электролитами, в которых можно реализовать большие плотности тока и получить высокие удельные мощности при достаточно высоких значениях удельной энергии.

Литий-кислородный (воздушный) аккумулятор привлекает внимание ввиду высоких значений ЭДС и теоретической энергоемкости электрохимических пар Li – O<sub>2</sub> и литий – воздух, что делает его перспективным для использования в электротранспорте.

При всем многообразии вариантов аккумулятора их можно разделить на два основных:

Li (сплав) | Расплав | ТЭЛ, O<sup>2-</sup> | ОЭ, O<sub>2</sub>

Li | ТЭЛ, Li<sup>+</sup> | Расплав | ОЭ, O<sub>2</sub>,

где ТЭЛ, O<sup>2-</sup> и ТЭЛ, Li<sup>+</sup> – твердоэлектролитные сепараторы с кислородно-ионной (например, стабилизированные ZrO<sub>2</sub> или Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и литий-ионной проводимостью; ОЭ – оксидные электроды с электронной (дырочной) про-

водимостью.

С целью разработки расплавленных электролитов для ХИТ выбраны системы из галогенидов, метаванадатов, молибдатов и вольфрамов лития и калия. Выбор систем обусловлен техническим заданием на температуру плавления (350...450 °С) и состав электролита (преобладание ионов лития над ионами калия). После разбиения систем  $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$  и  $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{WO}_4$  и проведения предварительного эксперимента были выявлены ФЕБы, характеристики эвтектических точек которых отвечали поставленным условиям. Характеристики выявленных составов для электролитов химических источников тока приведены в табл. 3 жирным шрифтом. Расплавленный электролит на основе системы  $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  прошел испытания в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, показавшие его преимущества перед существующими электролитами.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны два варианта метода расчета составов и температур плавления эвтектик в системах с числом компонентов более четырех. В отличие от других методов расчета предлагаемый метод позволяет определять и состав, и температуру плавления эвтектики. Метод опробован на двадцати исследованных ранее многокомпонентных системах, показана хорошая сходимости расчетных и экспериментальных данных.

2. Проведено разбиение (дифференциация) на фазовые единичные блоки многокомпонентных систем  $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$  и  $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{WO}_4$ . Описано химическое взаимодействие, протекающее в этих системах

3. Впервые экспериментально определены составы и температуры плавления смесей, отвечающих точкам невариантного равновесия в одной двухкомпонентной ( $\text{KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ ), в двух трехкомпонентных системах ( $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$ ) и четырех стабильных треугольниках ( $\text{KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiKWO}_4$ ,  $\text{KCl-LiVO}_3\text{-LiWO}_4$ ,  $\text{KCl-KVO}_3\text{-LiKWO}_4$  и  $\text{KCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ ). В двух стабильных тетраэдрах ( $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-LiKWO}_4$ ) составы и температуры плавления эвтектик вначале рассчитаны по предлагаемому методу, затем характеристики эвтектических точек в этих тетраэдрах определены экспериментально.

4. Анализ результатов расчета характеристик эвтектик по предлагаемому методу для выборки из двадцати исследованных ранее МКС и для двух изученных в настоящей работе тетраэдрах позволил сделать вывод о том, что предлагаемый метод позволяет быстро и с достаточной точностью оценить не только состав, но и температуру плавления эвтектики. Объем входных данных для расчета по предлагаемому методу не больше, чем по методу Мартыновой – Сусарева. Предлагаемый метод может быть использован как независимо, так и в совокупности с другими расчетными и (или) экспериментальными методами.

5. На основании проведенных экспериментальных исследований разработано четыре состава на основе эвтектических смесей систем из солей лития и калия, рекомендуемых для применения в качестве расплавленных электролитов химических источников тока.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. *Гаркушин И.К., Мифтахов Т.Т., Анипченко Б.В., Кондратюк И.М.* Физико-химические принципы синтеза многокомпонентных солевых композиций // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 4. С. 657–661.
2. *Гаркушин И.К., Анипченко Б.В.* Метод расчета составов и температур плавления эвтектик в многокомпонентных солевых системах // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 2. С. 300–306.
3. *Анипченко Б.В., Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К.* Исследование трехкомпонентных систем  $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$  // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. № 6. С. 134–135.
4. *Мифтахов Т.Т., Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Функциональные материалы на основе солей IA и IIA элементов // Международная научно-техническая конференция "Перспективные химические технологии и материалы": Тез. докл. Пермь, 1997. С. 148.
5. *Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Расчет составов и температур плавления эвтектик в многокомпонентных солевых системах // XI Конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов: Тез. докл. Т. 1. Расплавленные электролиты. Екатеринбург, 1998. С. 145.
6. *Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Расчет составов и температур плавления эвтектик в многокомпонентных солевых системах. Ред. Ред. Журн. прикл. химии, СПб, 1998. – 17 с. Деп. в ВИНТИ 09.12.98, № 3598–В98.
7. *Анипченко Б.В., Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К.* Исследование трехкомпонентной системы из хлорида, метаванадата и молибдата лития. Ред. Журн. прикл. химии, СПб, 1998. – 8 с. Деп. в ВИНТИ 15.07.98, № 2227–В98.
8. *Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Исследование четырехкомпонентной системы  $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ . Ред. Журн. прикл. химии, СПб, 1998. – 9 с. Деп. в ВИНТИ 09.12.98, № 3613–В98.