

На правах рукописи

ГУБАНОВА Татьяна Валерьевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В
ШЕСТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
Li || F, Cl, VO₃, SO₄, CrO₄, MoO₄
И ЭЛЕМЕНТАХ ЕЕ ОГРАНЕНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2003

Работа выполнена в Самарском государственном техническом университете

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Гаркушин Иван Кириллович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Слепушкин Вячеслав Васильевич;

Доктор химических наук, профессор Васильченко Лидия Михайловна

Ведущее предприятие Уральский государственный технический университет

Защита состоится «26» февраля 2003 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212. 218. 04 при Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, химический факультет, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного университета.

Автореферат разослан " 24 " февраля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бахметьева Л.М.

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.

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

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").

Целью работы является:

- разработка частного алгоритма поиска средне- и высокотемпературных электролитов химических источников тока (ХИТ);
- разработка метода прогнозирования температур плавления эвтектик в многокомпонентных солевых системах;
- исследование физико-химического взаимодействия в элементах ограничения шестикомпонентной системе $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$;
- выявление низкоплавких составов для использования в качестве расплавленных электролитов ХИТ и теплоаккумулирующих материалов.

Научная новизна работы. Предложен и апробирован метод

прогнозирования температур плавления эвтектик в солевых системах с числом компонентов четыре и более. Изучены фазовые равновесия в шестикомпонентной системе $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$ и системах низшей размерности. Экспериментально определены составы и температуры плавления смесей, отвечающих точкам невариантного равновесия в двух-, трех-, четырех- и одной пятикомпонентной системах. С применением предлагаемого метода проведено прогнозирование температур плавления эвтектик в исследованных четырех- и пятикомпонентной системах. Показана хорошая сходимость данных прогноза и экспериментальных данных по температурам плавления точек невариантных равновесий. Определены энтальпии и энтропии плавления эвтектических составов, перспективных для практического использования.

Практическая ценность работы:

1. Впервые экспериментально изучены 2 двух-, 10 трех-, 4 четырех- и 1 пятикомпонентная системы;
2. Выявлены составы, которые могут использоваться в качестве электролитов химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов.

На защиту диссертационной работы выносятся:

1. Результаты теоретического анализа шестикомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$ и прогноза температур плавления эвтектик в четырех и одной пятикомпонентной системах;
2. Результаты экспериментального изучения физико-химического взаимодействия в 2 двух-, 10 трех-, 4 четырех- и 1 пятикомпонентная системах;
3. Низкоплавкие эвтектические составы и их физико-химические свойства (удельная энтальпия плавления, энтропия плавления).

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: VI Международной конференции «Литиевые источники тока» (Новочеркасск, 2000 г.); XII Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2001 г.); VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Саратов, 2002 г.); II Семинаре СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002 г.); I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2002 г.) и VIII Всероссийском

совещании «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (Санкт-Петербург, 2002 г.).

Публикации. По содержанию диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи в центральной печати, 4 статьи в трудах научных конференций и 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц, 90 рисунков; и состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы из 91 наименований и приложения, которое содержит 6 таблиц и два акта испытания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Проведен обзор средне- и высокотемпературных химических источников тока (ХИТ): проанализированы конструкции; рассмотрены отрицательные и положительные электроды и требования, предъявляемые к ним. Особое внимание уделено разрабатываемым в настоящее время, расплавленными электролитами. Указаны перспективные области применения ХИТ с солевыми расплавами в качестве электролитов.

ГЛАВА 2. АЛГОРИТМ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХИТ

В настоящей работе на основе общего алгоритма разработки многокомпонентных композиций предложен частный алгоритм разработки высокотемпературных электролитов для химических источников тока.

Разработка композиций с регламентируемой температурой плавления базируется на следующих основных этапах (рис. 1):

2. Постановка задачи.

Цель этапа – разработка электролитов, работающих при средних и высоких температурах (300 – 600 °С), с высокими удельными энтальпиями плавления на основе солей лития.

Массив требований к электролиту описывается формулой:

$$Z = \bigcup_{i_{\min}}^{i_{\max}} S(i), T(i), \Delta H(i) \quad (1)$$

где Z – электролит; i – число компонентов входящих в состав искомого электролита ($i_{\min} = 1; i_{\max} \geq 1$).

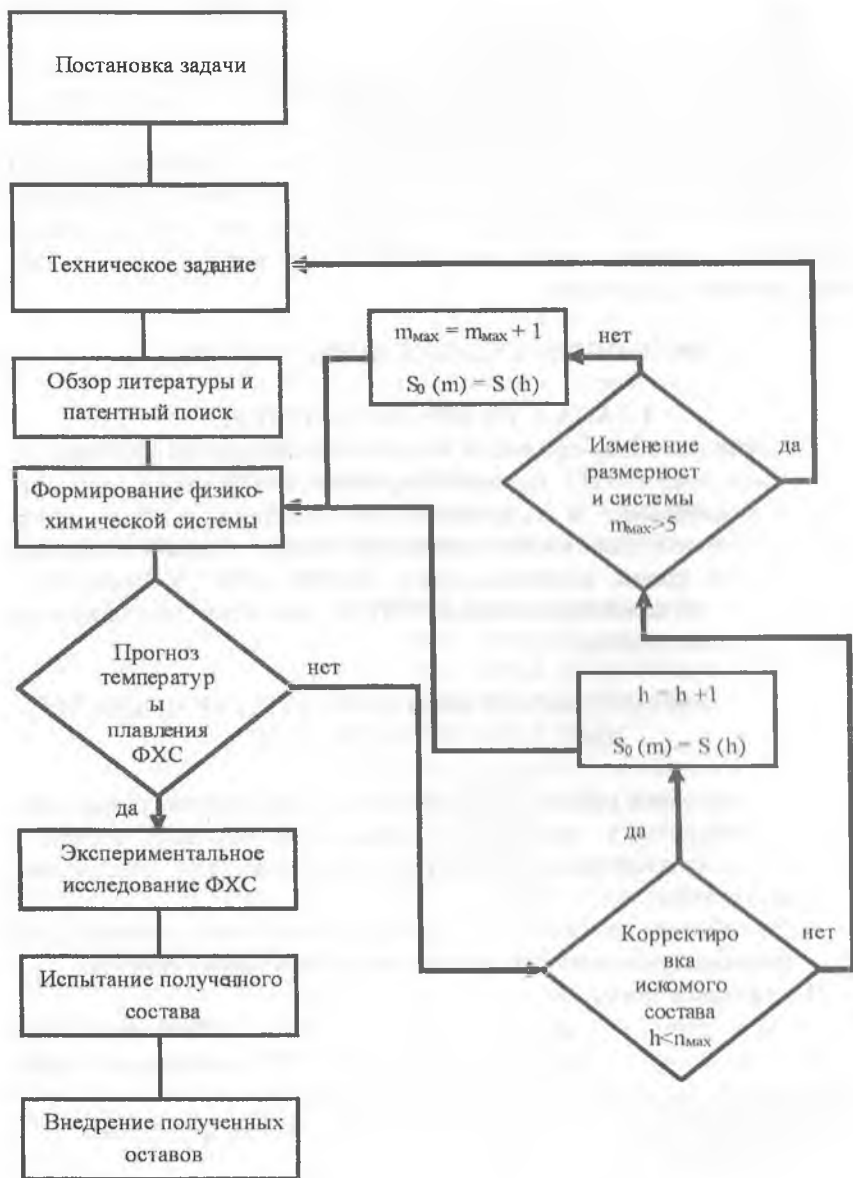


Рис. 1 Блок-схема алгоритма разработки электролитов

2. Техническое задание.

Техническое задание включает перечень параметров (низкие температуры плавления, высокие энергетические проводимости, высокие удельные энтальпии плавления), которыми должны обладать разрабатываемые композиции. Также на данном этапе возможно формирование исходного массива используемых солей S , формирование массива приоритетных (базовых) солей S_0 , формирование массива добавочных солей S_V .

1. Исходный массив солей представляет собой набор индивидуальных компонентов, на основании которых возможно выполнить техническое задание, но каждое из них в отдельности не удовлетворяет ряду требований технического задания.

$$S = \bigcup_{n_{\min}}^{n_{\max}} S(n) \quad (2)$$

где S – исходный массив солей; n – число компонентов, входящих в состав исходного массива солей S ($n_{\min} = 1$; $n_{\max} \geq 1$).

2. Массив базовых солей получается выбором индивидуальных компонентов из массива исходных солей по физико-химическим свойствам максимально приближенным к требованиям технического задания.

$$S_0 = \bigcup_{m_{\min}}^{m_{\max}} S(m) \quad (3)$$

где S_0 – массив базовых солей; m – число компонентов, входящих в состав массива базовых солей S_0 ($m_{\min} = 1$; $m_{\max} \geq 1$; $m_{\max} \leq n_{\max}$).

3. Массив добавочных солей представляет собой «остаток» массива исходных солей после выборки из него массива базовых солей. Их основная задача – корректировать составы, полученные на основании базовых солей.

$$S_V = \bigcup_{h=m_{\max}+1}^{n_{\max}} S(h) \quad (4)$$

где S_V – массив добавочных солей ($S_0 = S \rightarrow S_V = 0$; $S = S_0 + S_V$); h – число компонентов входящих в состав массива добавочных солей S_0 ($h = m_{\max} + 1$; n_{\max}).

3. Обзор литературы и патентный поиск.

Данный этап проводится для определения композиций, уже использующихся на практике, или нахождения им подобных.

4. Формирование физико-химической системы.

С учетом обзора научной и патентной литературы сформирована шестикомпонентная система $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$, которая включает: 15 двух-, 20 трех-, 15 четырех-, 6 пятикомпонентных систем. В табл. 1 приведены системы низшей размерности, являющиеся элементами ограничения шестикомпонентной системы.

Таблица 1

Системы низшей размерности, входящие в шестикомпонентную систему $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$

Двухкомпонентные	Трехкомпонентные	Четырехкомпонентные	Пятикомпонентные
$\text{Li} \parallel \text{F, Cl}^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4$
$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, SO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{CrO}_4^{**}$	
$\text{Li} \parallel \text{F, SO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, CrO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4^*$	
$\text{Li} \parallel \text{F, CrO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, MoO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, SO}_3, \text{CrO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$
$\text{Li} \parallel \text{F, MoO}_4^*$	<i>$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{SO}_4^{**}$</i>	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	
$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{CrO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, CrO}_4, \text{MoO}_4$	
$\text{Li} \parallel \text{Cl, SO}_4^*$	<i>$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4^{**}$</i>	$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{SO}_3, \text{CrO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$
$\text{Li} \parallel \text{Cl, CrO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, SO}_4, \text{CrO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	
$\text{Li} \parallel \text{Cl, MoO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4$	
$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{SO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, CrO}_4, \text{MoO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{F, Cl, SO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$
$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{CrO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{SO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{F, SO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$	
$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{MoO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{CrO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4$	
$\text{Li} \parallel \text{SO}_3, \text{CrO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{SO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$
$\text{Li} \parallel \text{SO}_4, \text{MoO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{CrO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	
$\text{Li} \parallel \text{CrO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	
	$\text{Li} \parallel \text{Cl, CrO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{SO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$
	$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4$	$\text{Li} \parallel \text{Cl, SO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$	
	$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$	
	$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4^{**}$		
	$\text{Li} \parallel \text{SO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$		

* – системы, исследованные ранее; ** – системы, исследованные в данной работе; курсивом обозначены две трехкомпонентные системы, которые ранее были рассчитаны методом Мартыновой - Сусарева и в настоящей работе исследованы экспериментально, цветом выделены системы с непрерывными рядами твердых растворов.

Топологический анализ данных по ограничивающим элементам трех-, четырех- и пятикомпонентных систем, проведенный с целью прогнозирования эвтектических систем и систем с образованием непрерывных рядов твердых растворов (табл. 1), показал:

– в тринадцати из двадцати трехкомпонентных систем образуются тройные эвтектики, а в 7 трехкомпонентных системах (табл. 1) образуются в двухкомпонентных сочетаниях непрерывные ряды твердых растворов;

– в шести из пятнадцати четырехкомпонентных систем образуются четверные эвтектики, а в остальных девяти системах четверные точки неинвариантных равновесий отсутствуют;

– только одна из шести пятикомпонентных систем является эвтектической.

Исходя из этого, сделан вывод об отсутствии в шестикомпонентной системе $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$ точек невариантных равновесий.

Практический интерес для дальнейшего экспериментального исследования представляют эвтектические системы систем низшей размерности, являющиеся элементами ограничения шестикомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$, которые позволяют достичь минимальных температур плавления.

На рис. 2 представлена развертка граничных элементов шестикомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$, построенная на основании данных литературы и дополненная данными по системам, изученным в настоящей работе.

5. Прогноз температуры плавления.

Теоретическое обоснование предлагаемого метода прогнозирования температур плавления изложено в статье Бережного А.С. В настоящей работе впервые математически описаны и графически построены зависимости температур плавления от числа компонентов для прогнозируемых систем (рис. 3, 4). Применение предлагаемой методики возможно при наличии данных по температурам плавления в двух- и трехкомпонентных системах ограничения.

Метод предполагает использование нивелирования температур плавления с увеличением числа компонентов систем и с учетом физико-химического взаимодействия в них по уравнению (5).

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (T_{n-1} - T_n) = 0 \quad (5)$$

Прогнозирование температур плавления систем большей мерности по данным систем низшей мерности осуществляется экстраполяцией экспоненциальной функции, получаемой из значений температур плавления точек невариантного равновесия в двух-, трех- и т.д. компонентных системах.

Данный метод является оценочным. Он позволяет, используя данные по температурам плавления двух- и трехкомпонентных систем, проанализировать ожидаемые температуры плавления в системах с большей мерностью.

Так, для впервые исследованной в настоящей работе четырехкомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{CrO}_4$, расчетный интервал температур тройных эвтектик составляет 457 – 363 °С. Для пятикомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ расчетный интервал температур плавления эвтектик составляет: для трехкомпонентных систем от 540 до 436 °С, для четырехкомпонентных систем

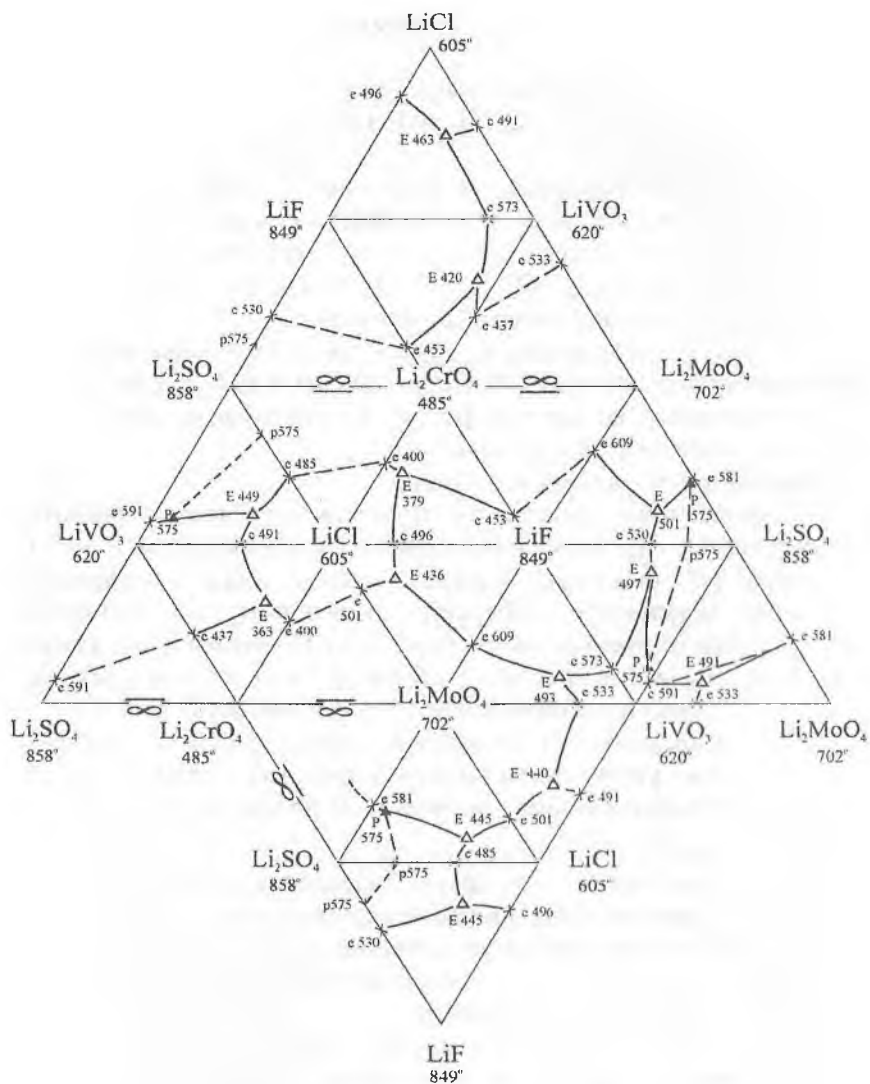


Рис. 2 Развертка шестикомпонентной системы
 $\text{Li}||\text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$

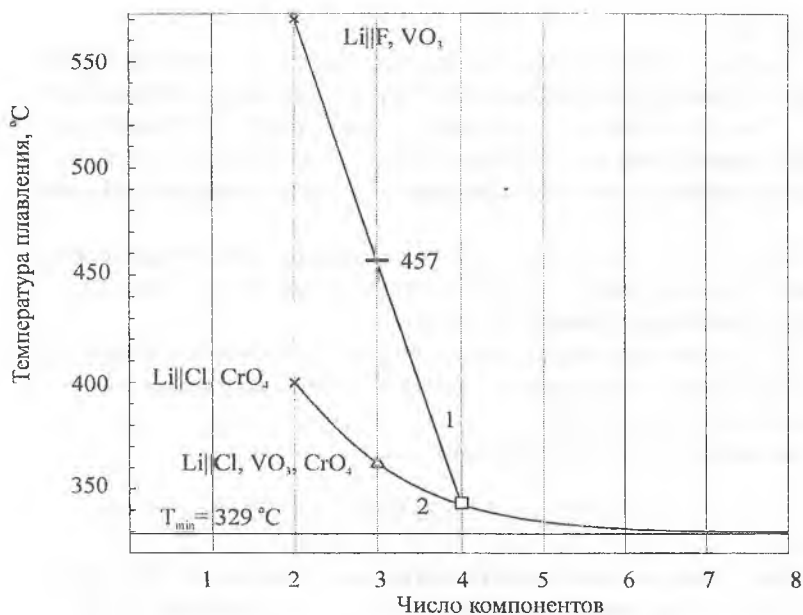


Рис. 3 Прогнозирование температуры плавления в системе $\text{Li}||\text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{CrO}_4$ (1 - верхняя граница, 2 - нижняя граница)

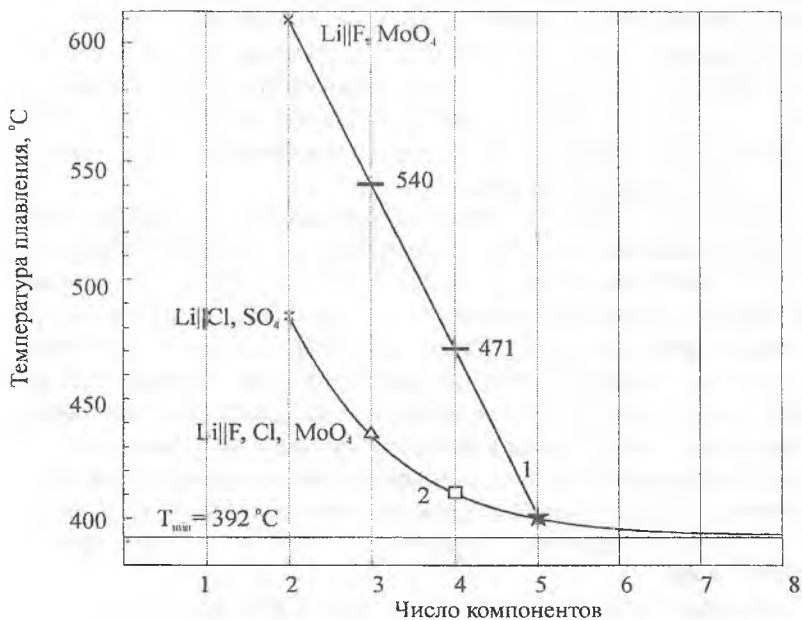


Рис. 4 Прогнозирование температуры плавления в системе $\text{Li}||\text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ (1 - верхняя граница, 2 - нижняя граница)

от 471 до 411 °С.

Таким образом, на основании предложенного метода можно выбрать системы с рассчитанной температурой плавления эвтектики, оценить пригодность ее для выполнения данного технического задания и приступить к ее экспериментальному исследованию.

6. Экспериментальное исследование физико-химической системы.

Проводится количественное описание системы, определяются характеристики моно- и невариантных равновесий (глава 3).

7. Испытание полученного состава.

Испытание полученных эвтектических составов проводится совместно с Институтом высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН.

8. Патентование и внедрение состава.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

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 термо-э.д.с. использовали платина-платинородиевые термопары. 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 твердых фаз кристаллизующихся в системах использован рентгенофазовый анализ (РФА), проводившийся на дифрактометре ДРОН-3.0. Съемка дифрактограмм осуществлялась на излучении $\text{CuK}\alpha$ с никелевым β -фильтром, скорость съемки – 1 град/мин. Образцы для РФА отжигали в течение 4 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™ 1.80.

Удельные энтальпии плавления эвтектических составов определены при помощи количественного ДТА.

Двухкомпонентные системы. В работе впервые изучены

две двухкомпонентные системы: $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{CrO}_4$ [1] и $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$. В ходе проведенного эксперимента, установлено, что первая система является эвтектической, а вторая система имеет неограниченный ряд твердых растворов без экстремума.

Трехкомпонентные системы. Впервые были исследованы десять трехкомпонентных систем: $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, CrO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{CrO}_4$ [3]; $\text{Li} \parallel \text{F, SO}_4, \text{MoO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{SO}_4$ [4]; $\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{CrO}_4$ [1]; $\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$ [5-7]; $\text{Li} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{MoO}_4$ [8, 9]; $\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ [10]; $\text{Li} \parallel \text{Cl, MoO}_4, \text{CrO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{MoO}_4, \text{CrO}_4$. В качестве примера изучения трехкомпонентной системы приведено изучение системы $\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{CrO}_4$. Треугольник составов трехкомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{CrO}_4$ и диаграмма состояния политермического разреза AB приведены на рис. 5 и 6. Состав тройной эвтектики в рассматриваемой системе определен пересечением разрезов $\text{LiCl} - \overline{E_1} - E$ и $\text{LiVO}_3 - \overline{E_2} - E$.

Восемь изученных систем относятся к системам эвтектического типа, в двух отмечено образование непрерывных рядов твердых растворов.

Четырехкомпонентные системы. Впервые изучены четыре четырехкомпонентных системы: $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, SO}_4, \text{MoO}_4$ [11]; $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{CrO}_4$ [12]; $\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ [13] с применением ПТГМ.

На примере четырехкомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{CrO}_4$ (рис. 7-12) показано, как последовательным изучением разрезов CD , $c - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ и $\text{LiCl} - \overline{E^{\square}} - E^{\square}$ методом ДТА определены состав и температура плавления четверной эвтектики. Аналогичным образом исследованы оставшиеся три четырехкомпонентные системы, эскизы объемов кристаллизации которых приведены на рис. 13-15.

Пятикомпонентная система $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ (рис. 16). Данная система впервые изучена в настоящей работе. Фазовые равновесия в системе исследованы с применением ПТГМ. Последовательным исследованием методом ДТА разрезов (рис. 17-22) определен состав и температура плавления пятерной эвтектики (табл. 3). Пентатоп состоит из объемов кристаллизации фторида, хлорида, метаванадата, α - и β -сульфата лития и молибдата лития.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе проведен теоретический анализ шестикомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$, который показ, что при

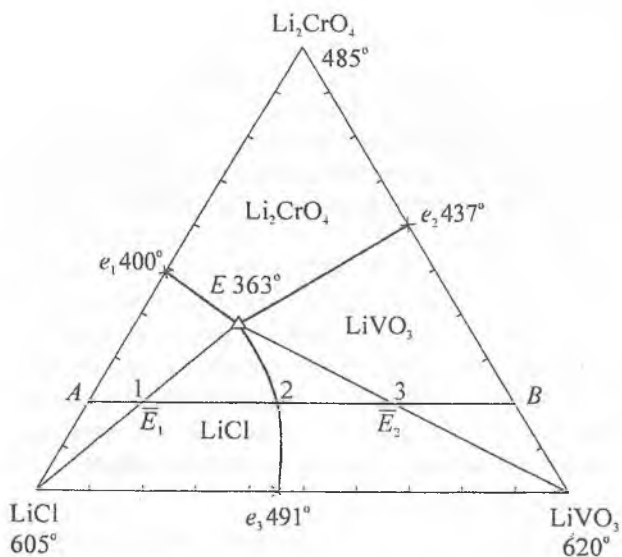


Рис. 5 Концентрационный треугольник системы $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{CrO}_4$

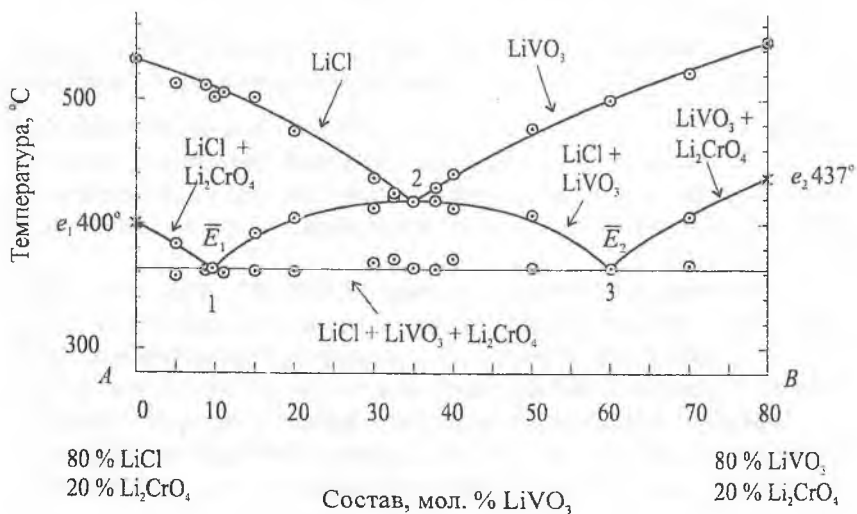


Рис. 6 Диаграмма состояния политермического разреза AB системы $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{CrO}_4$

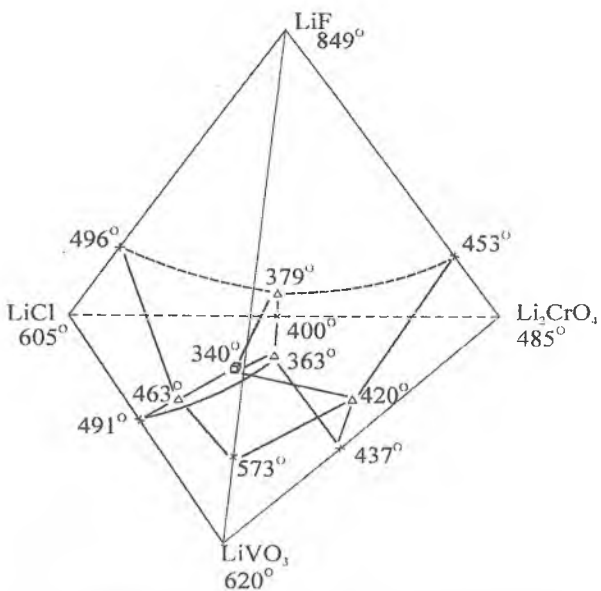


Рис. 7 Эскиз объемов кристаллизации системы
 $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{CrO}_4$

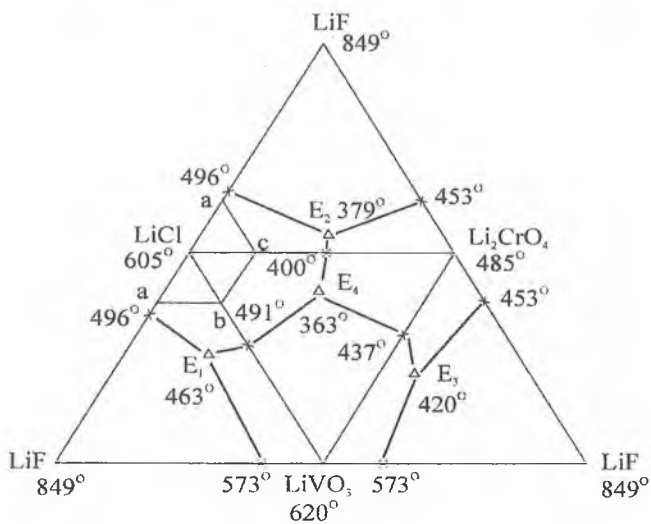


Рис. 8 Развертка граней концентрационного тетраэдра системы
 $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{CrO}_4$

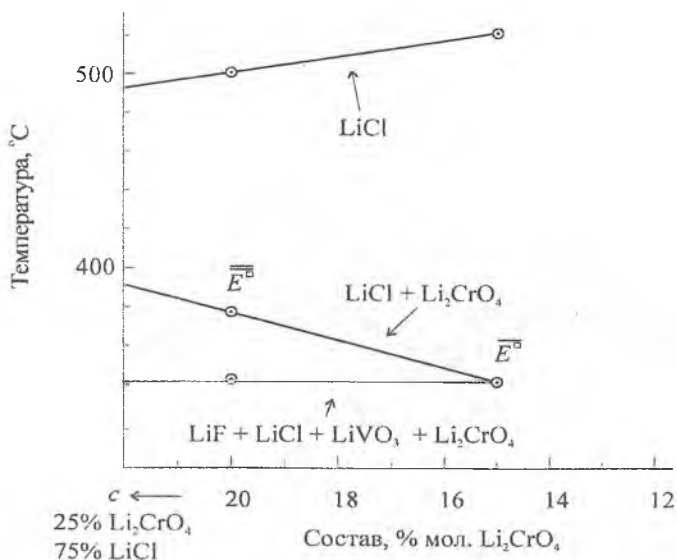


Рис. 11 Диаграмма состояния политермического разреза $c-\overline{E^1}-\overline{E^2}$

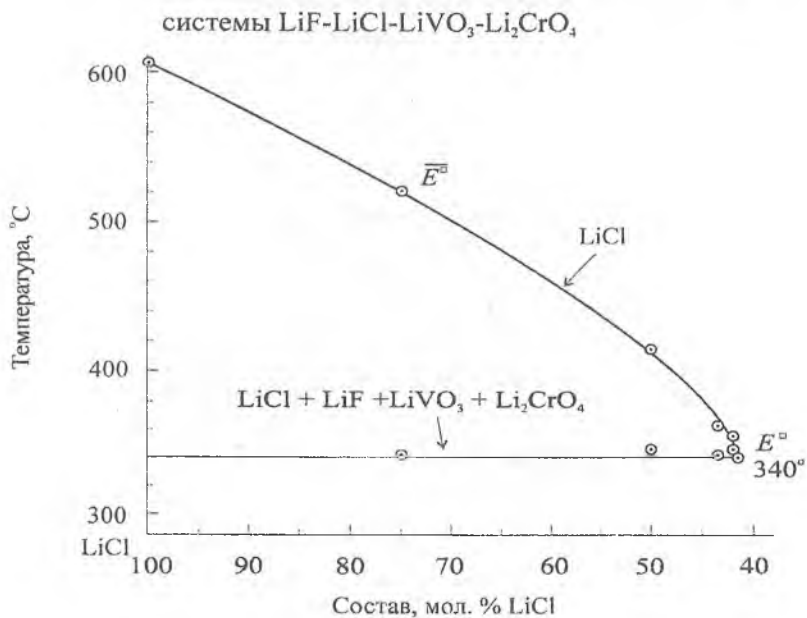


Рис. 12 Диаграмма состояния невариантного разреза $LiCl-\overline{E^1}-E^2$ системы LiF-LiCl-LiVO₃-Li₂CrO₄

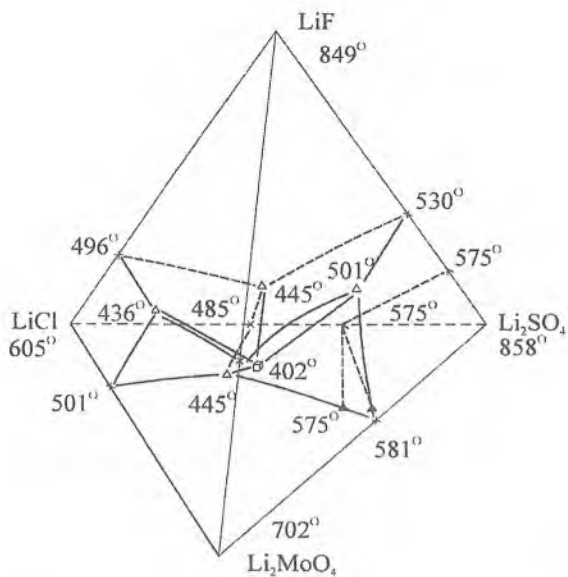


Рис. 13 Эскиз объемов кристаллизации системы
 $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

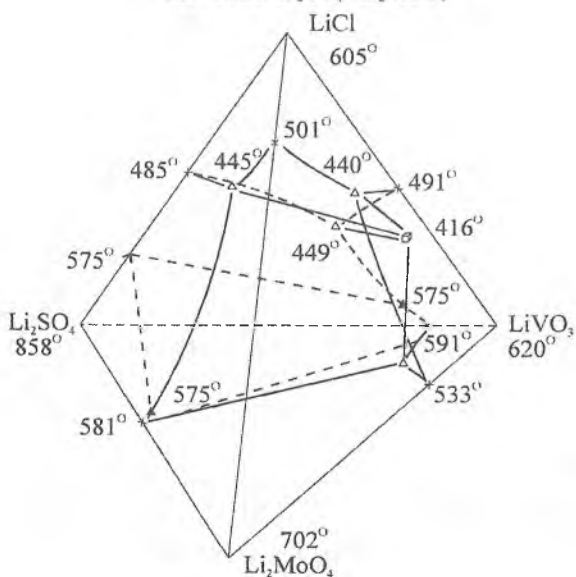


Рис. 14 Эскиз объемов кристаллизации системы
 $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

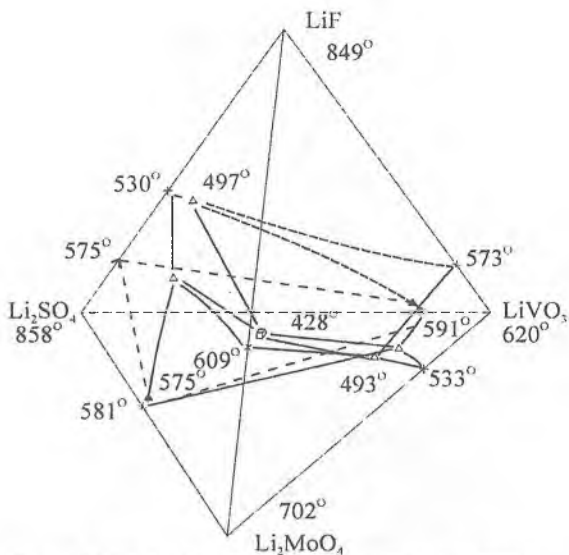


Рис. 15 Эскиз объемов кристаллизации системы

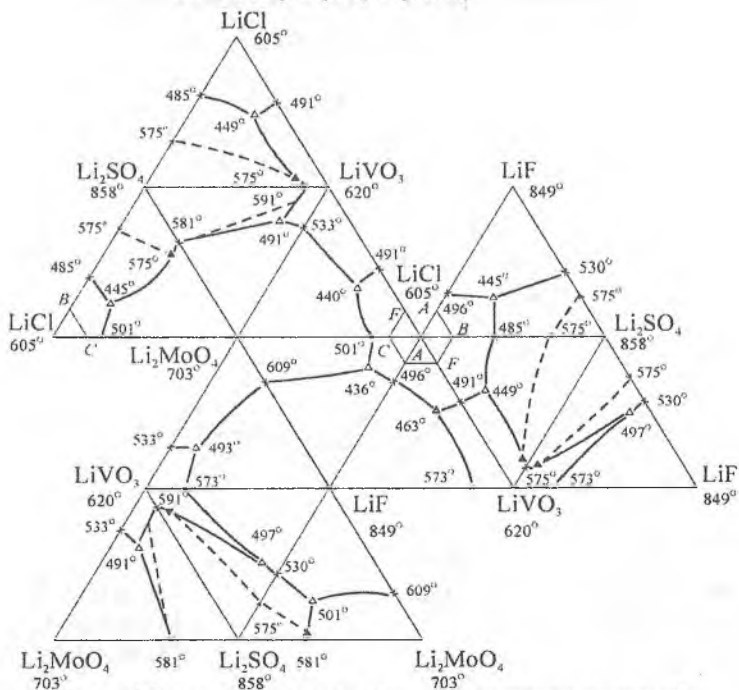
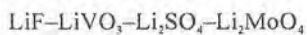


Рис. 16 Развертка граневых элементов пятикомпонентной системы $\text{Li}||\text{F, Cl, VO}_3, \text{SO}_3, \text{MoO}_4$

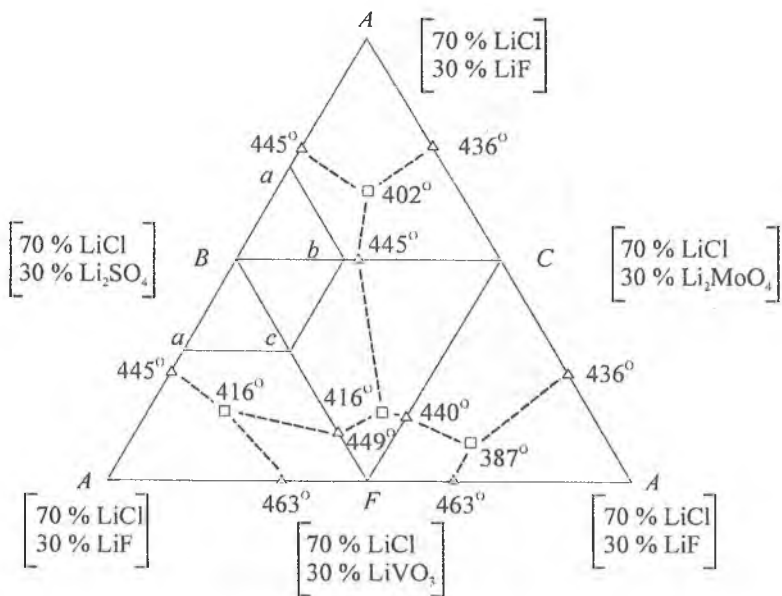


Рис. 17 Политермический разрез $ABCF$ пятикомпонентной системы $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

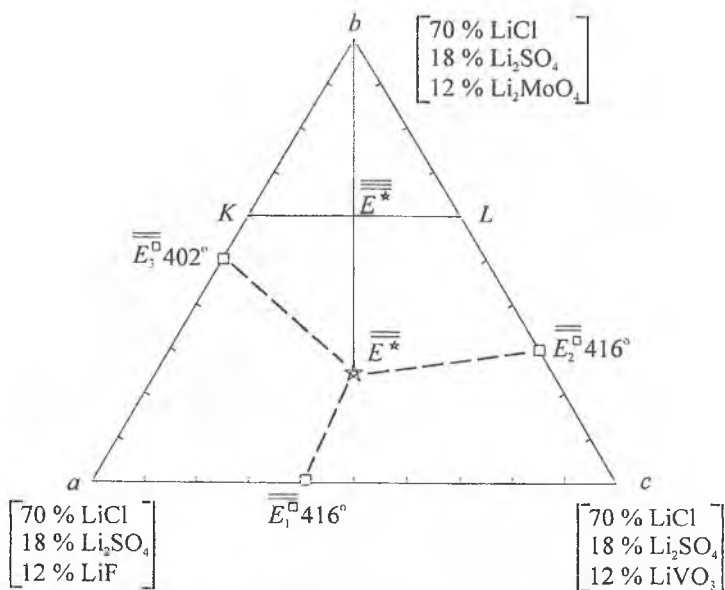
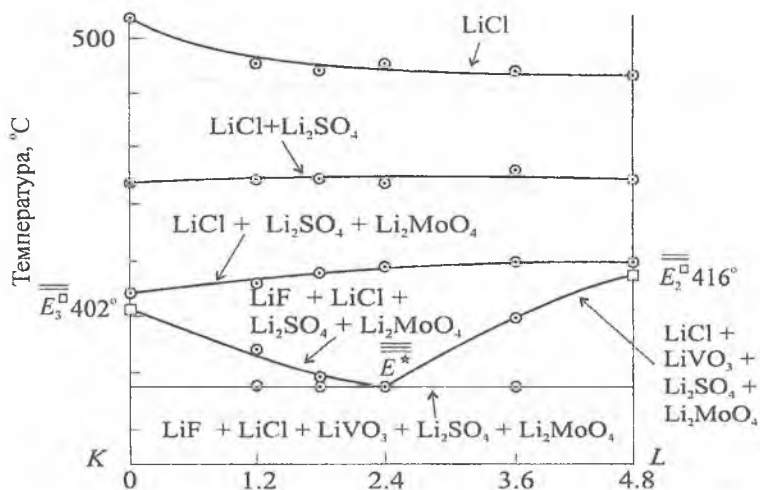


Рис. 18 Политермический разрез abc системы $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$



4.8 % LiF	Состав, мол. % LiVO ₃	4.8 % LiVO ₃
7.2 % Li ₂ MoO ₄		7.2 % Li ₂ MoO ₄
18 % Li ₂ SO ₄		18 % Li ₂ SO ₄
70 % LiCl		70 % LiCl

Рис. 19 Диаграмма состояния политермического разреза KL

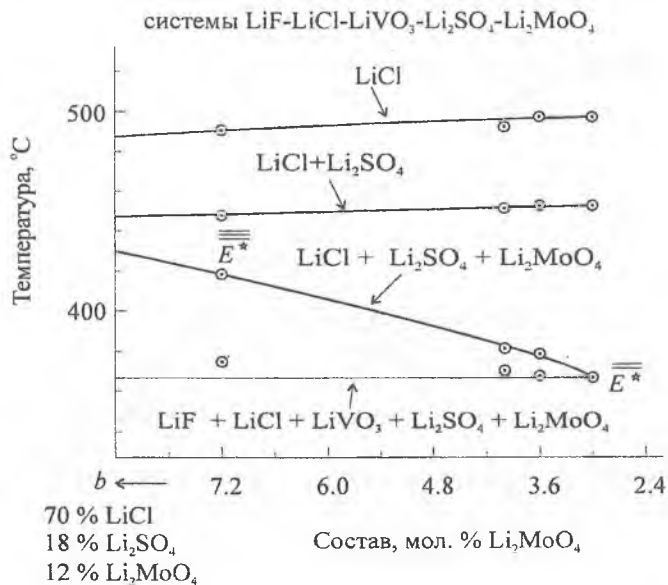


Рис. 20 Диаграмма состояния политермического разреза b-E*-E* системы LiF-LiCl-LiVO₃-Li₂SO₄-Li₂MoO₄

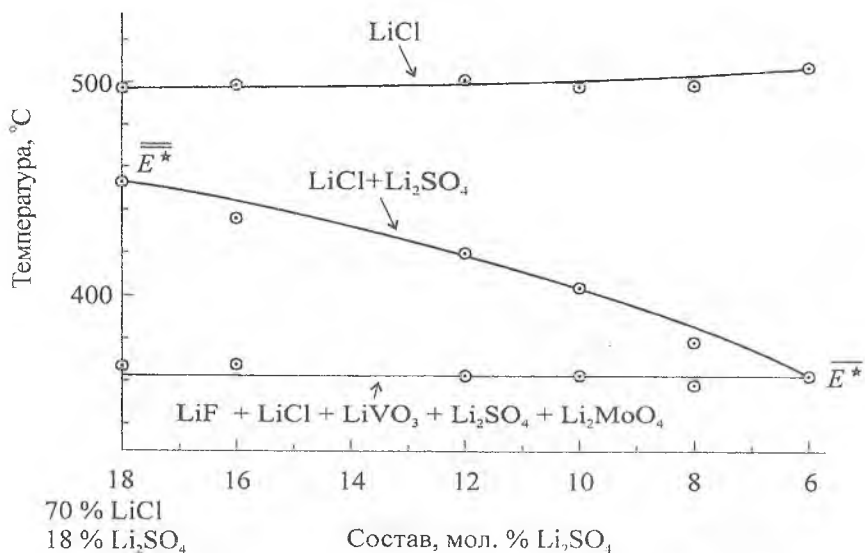


Рис. 21 Диаграмма состояния политермического разреза $\overline{E^*}\text{-}\overline{E^*}$ системы $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

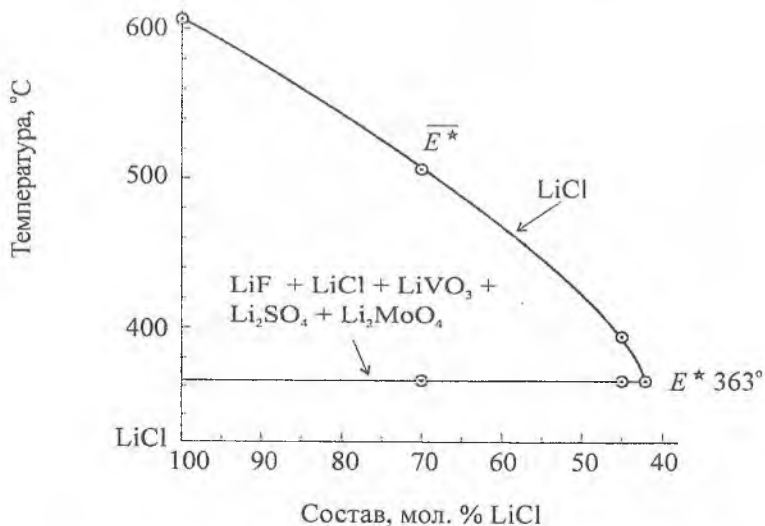


Рис. 22 Диаграмма состояния конвариантного разреза $\text{LiCl-}\overline{E^*}\text{-}\overline{E^*}$ системы $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

наличии в двухкомпонентных (элементах ограничения) системах ($\text{Li} \parallel \text{SO}_4, \text{CrO}_4$ и $\text{Li} \parallel \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$) двойных твердых рядов без экстремумов, добавление третьего (четвертого, пятого и т.д.) компонента не приводит к распаду непрерывного ряда твердых растворов в системах большей мерности. Это подтверждено данными РФА составов трехкомпонентных систем: $\text{Li} \parallel \text{Cl}, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$. Для экспериментального исследования выбраны только эвтектические системы, в которых достигается понижение температур плавления с увеличением числа компонентов. Для определения возможных температурных диапазонов плавления эвтектических составов выбранных систем в работе предложен метод прогнозирования температур плавления. Он позволяет с использованием числовых значений по температурам плавления двух- и трехкомпонентных систем провести прогноз ожидаемых температур плавления в системах с большей мерностью, а также можно оценить верхние и нижние границы $(n-1)$ -компонентных систем входящих в прогнозируемую n -компонентную систему ($n > 3$).

Сравнение расчетных и экспериментальных данных приведено в табл. 2.

Таблица 2

Температуры плавления эвтектических составов (экспериментальные и расчетные)

Система	Прогнозируемое значение температуры плавления эвтектики, $T_{\text{прогн}}$	Экспериментальное значение температуры плавления эвтектики, $T_{\text{эксп}}$	Абсолютное отклонение Δ , °С	Относительная ошибка δ , %
$\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$	417	416	1	0.2
$\text{Li} \parallel \text{F}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$	438	428	10	2
$\text{Li} \parallel \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$	411	402	9	2
$\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$	400	387	13	3
$\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4$	420	416	4	1
$\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$	401	363	38	10
$\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{CrO}_4$	344	340	4	1

Наибольшая относительная ошибка в прогнозировании температуры плавления предлагаемым методом составила 10 % для пятикомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$. На основании анализа абсолютных и относительных ошибок можно сделать вывод, что предлагаемый метод прогнозирования температур плавления эвтектик позволяет оценивать температуры с достаточной точностью.

Характеристики выявленных составов приведены в табл. 3. Все эвтектические составы, входящие в элементы ограничения шестикомпонентной системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$ могут

быть использованы в качестве расплавленных электролитов или теплоаккумулирующих составов в средне- и высокотемпературных химических источниках тока.

Таблица 3

Характеристики точек невариантного равновесия в исследованных системах

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %					Температура плавления, °С	$\Delta_m H^{\circ}_{298}$ кДж/кг	$\Delta_m S^{\circ}_{298}$ Дж/моль К
		1	2	3	4	5			
Двухкомпонентные системы									
Li VO ₃ , CrO ₄	эвтектика	40.0	60.0	—	—	—	437	219	308
Li MoO ₄ , CrO ₄									
Непрерывные ряды твердых растворов									
Трехкомпонентные системы									
Li F, Cl, CrO ₄	эвтектика	9.0	45.0	46.0	—	—	379	438	672
Li F, VO ₃ , SO ₄ **	эвтектика	38.0	18.0	44.0	—	—	497	241	313
	перитектика	3.0	83.0	13.5	—	—	575	—	—
Li F, VO ₃ , CrO ₄	эвтектика	12.6	44.0	43.4	—	—	420	191	276
Li F, VO ₃ , MoO ₄ **	эвтектика	18.0	53.0	29.0	—	—	493	297	388
	эвтектика	30.1	43.4	26.5	—	—	501	456	589
Li F, SO ₄ , MoO ₄	перитектика	1.5	61.0	37.5	—	—	575	—	—
	эвтектика	49.0	38.3	12.7	—	—	449	450	623
Li Cl, VO ₃ , SO ₄	перитектика	5.5	80.0	14.5	—	—	575	—	—
	эвтектика	43.0	19.0	38.0	—	—	363	412	648
Li Cl, VO ₃ , CrO ₄	эвтектика	49.5	33.7	16.8	—	—	440	238	334
Li Cl, SO ₄ , MoO ₄	эвтектика	58.5	23.6	17.9	—	—	445	327	455
	перитектика	7.5	55.0	37.0	—	—	575	—	—
Li VO ₃ , SO ₄ , MoO ₄	эвтектика	63.0	15.0	22.0	—	—	491	268	351
Непрерывные ряды твердых растворов									
Непрерывные ряды твердых растворов									
Четырехкомпонентные системы									
Li F, Cl, SO ₄ , MoO ₄	эвтектика	16.2	51.5	16.2	16.2	—	402	291	431
Li F, Cl, VO ₃ , CrO ₄	эвтектика	7.0	41.5	16.4	35.1	—	340	177	289
Li F, VO ₃ , SO ₄ , MoO ₄	эвтектика	25.0	43.8	14.8	16.5	—	428	260	371
Li Cl, VO ₃ , SO ₄ , MoO ₄	эвтектика	48.5	33.5	3.6	14.4	—	416	213	309
Пятикомпонентная система									
Li F, Cl, VO ₃ , SO ₄ , MoO ₄	эвтектика	17.4	42.0	17.4	11.6	11.6	363	284	447

ВЫВОДЫ

1. Проведен теоретический анализ шестикомпонентной системы Li || F, Cl, VO₃, SO₄, CrO₄, MoO₄ в результате которого установлено, что твердые растворы образуются:

- в двух двойных системах из пятнадцати;
- в семи трехкомпонентных системах из двадцати;
- в девяти четырехкомпонентных системах из пятнадцати;
- в пяти пятикомпонентных системах из шести и в самой шестикомпонентной системе.

2. Предложен метод прогнозирования температур плавления в системах с числом компонентов четыре и более, в основе которо-

го лежит математическое описание нижних и верхних границ температур плавления по данным двух- и трехкомпонентных эвтектик. Предлагаемым методом рассчитаны $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{CrO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ и пятикомпонентная система $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$. Относительная погрешность составляет от 0,2 до 10 %, что позволяет рекомендовать метод для оценки температур плавления эвтектик в n -компонентных системах по данным температур плавления 1, 2, ..., n - (компонентных) эвтектик.

3. Экспериментально изучены методом ДТА две двух-; десять трех-; четыре четырех- и одна пятикомпонентная системы. Из них четырнадцать систем являются эвтектическими, а три: $\text{Li} \parallel \text{MoO}_4, \text{CrO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{Cl}, \text{MoO}_4, \text{CrO}_4$; $\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{MoO}_4, \text{CrO}_4$ характеризуются непрерывными рядами твердых растворов в двойном сочетании.

В эвтектических системах преобладающие поля кристаллизации соответствуют тугоплавким компонентам – LiF , Li_2MoO_4 , Li_2SO_4 .

Среди рассмотренных трехкомпонентных систем минимальную температуру плавления имеет система $\text{Li} \parallel \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{CrO}_4$ – 363 °С, а среди четырехкомпонентных $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{CrO}_4$ – 340 °С.

4. В работе определены удельные энтальпии плавления и рассчитаны энтропии плавления. Максимальная удельная энтальпия плавления соответствует эвтектике системы $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ (456 кДж/кг); минимальная – $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{CrO}_4$ (177 кДж/кг).

5. Выявленные низкоплавкие эвтектические составы могут быть использованы в качестве расплавленных электролитов или теплоаккумулирующих составов в средне- и высокотемпературных химических источниках тока тепловых аккумуляторов.

Некоторые составы прошли испытания в лаборатории химических источников тока института высокотемпературной электрохимии РАН (г. Екатеринбург).

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ:

1. *Лекомцева Т.В., Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Система $\text{LiCl} - \text{LiVO}_3 - \text{Li}_2\text{CrO}_4$ // Журн. неорган. химии.-2002.-Т.47.- № 9. С. 1552-1554.
2. *Лекомцева Т.В., Охалкин А.И.* Трехкомпонентная система $\text{LiF-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiVO}_3$ // I Всероссийская конференция. Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах "ФАГРАН-2002": Материалы докл. Воронеж., 2002., С. 306.
3. *Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К.* Исследование сечения $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{CrO}_4$ системы $\text{Li} - \text{Cr} - \text{V} - \text{F} - \text{O}$ // VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов: Тез. докл. Санкт-Петербург, 2002. С. 99.
4. *Лекомцева Т.В., Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Система $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{LiVO}_3$ // Журн. неорган. химии.-2002.-Т.47.- № 10. С. 1719-1722.
5. *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.
6. *Анипченко Б.В., Гаркушин И.К., Лекомцева Т.В.* Исследование трехкомпонентной системы из хлорида, метаванадата и молибдата лития. Ред. Журнала прикл. химии, СПб, 1998. 8 с. Деп. в ВИНТИ 15.07.98, № 2227-В98.
7. *Лекомцева Т.В., Анипченко Б.В., Гаркушин И.К., Баталов Н.Н., Архипов Г.Г.* Расплавленный электролит на основе эвтектического состава системы $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ // VI Международная конференция «Литиевые источники тока»: Материалы докл. Новочеркасск., 2000., С. 136-137.
8. *Лекомцева Т.В., Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Исследование трехкомпонентной системы из хлорида, сульфата и молибдата лития // XII Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов: Тез. докл. Нальчик., 2001., С. 105-107.
9. *Лекомцева Т.В., Анипченко Б.В., Гаркушин И.К.* Исследование трехкомпонентной системы $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ // Журн. неорган. химии.-2002.-Т.47.-№ 9. С. 1548-1551.

10. *Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К.* Исследование трехкомпонентной системы из метаванадата, сульфата и молибдата лития // VII Международная конференция "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах": Тез. докл. Саратов., 2002., С. 105-106.
11. *Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К., Баталов Н.Н., Архипов Г.Г.* Исследование четырехкомпонентной системы $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ // I Всероссийская конференция. Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах "ФАГРАН-2002": Материалы докл. Воронеж., 2002., С. 307-308.
12. *Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К., Баталов Н.Н., Архипов Г.Г.* Исследование четырехкомпонентной системы $\text{LiF-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{CrO}_4$ // II Семинар СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика»: Тез. докл. Екатеринбург., 2002., С. 99.
13. *Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К., Баталов Н.Н., Архипов Г.Г.* Исследование четырехкомпонентной системы $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ // VII Международная конференция "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах": Тез. докл. Саратов., 2002., С. 107-108.

Подписано в печать 16.12.2002.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Объем 1,4 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ 543.

Отпечатано в типографии ООО «ОФОРТ»

443068, г. Самара, ул. Межевая, 7.

Лицензия ПД 7-0050 от 30.08.2000 г.