

УДК 544.013:544.016

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

© 2020 г. Б. Ю. Гаматаева<sup>1</sup>, \*, С. Н. Курбанова<sup>1</sup>, А. М. Гасаналиев<sup>1</sup>,  
Т. Ш. Гаматаев<sup>1</sup>, Д. З. Маглаев<sup>2</sup>, З. И. Салпагарова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный педагогический университет, ул. Яракского, 57, Махачкала, 367003 Россия

<sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет, пр. им. Х.А. Исаева, 100, Грозный, 364051 Россия

<sup>3</sup>Карачаево-черкесский государственный университет, ул. Ленина, 29, Карачаевск, 369202 Россия

\*e-mail: gamataeva.bariyat@mail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2018 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 22.05.2019 г.

Методами дифференциального термического, визуально-политермического и синхронного термического анализов впервые исследованы  $T$ - $x$ -диаграммы двух- ( $\text{LiCl-V}_2\text{O}_5$ ) и трехкомпонентной ( $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ) систем. Определены характеристики невариантных точек эвтектического и перитектического характера, построены диаграммы состояния систем.

**Ключевые слова:** диаграмма состояния, хлорид и метаванадат лития, эвтектика, перитектика

**DOI:** 10.31857/S0002337X20020050

### ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей для современной техники является получение новых неорганических материалов, в том числе моно- и полищелочных оксидных ванадиевых бронз. В решении этой проблемы большое значение имеют фазовые диаграммы, которые помогают в поиске расплавов с оптимальными физико-химическими свойствами для термо- и электрохимических синтезов [1].

Исследование физико-химических свойств ванадиевых бронз позволило не только определить химическую природу данного класса соединений, но также найти возможные области их практического использования. Ванадиевые бронзы могут образовываться в процессе приготовления контактной массы на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  и солей щелочных металлов, которые нашли применение в качестве катализаторов окисления, как полупроводниковый материал для термисторов, переключателей, элементов памяти, дисплеев и т.д. [2].

Целью данной работы является исследование процессов фазообразования при кристаллизации из расплавов и в твердом состоянии в двух- ( $\text{LiCl-V}_2\text{O}_5$ ) и трехкомпонентной ( $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ) системах с помощью методов термического анализа и построение их  $T$ - $x$ -диаграмм.

Треугольник составов исследуемой трехкомпонентной системы  $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  включает в себя три двухкомпонентные системы. Характеристики невариантных точек (НВТ) этих систем представлены в табл. 1, из которой видно, что ис-

следованные бинарные системы  $\text{LiCl-LiVO}_3$  [3],  $\text{LiVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  [1, 2] характеризуются эвтектическим и перитектическим типами фазовых равновесий.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методами визуально-политермического и дифференциального термического анализов на установках в стандартном исполнении [4]. Найденные невариантные составы подтверждали методом синхронного термического анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных солей и образующихся соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.154$  нм, никелевый фильтр) [5]. Образцы для РФА отжигали при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 60 ч с последующей закалкой. Идентификацию фазовых составов проводили по таблицам Гиллера [6] и картотеке ASTM [7]. Точность рентгенофазовых исследований 0.1 мас. %.

Исходные вещества  $\text{LiCl}$  (“ч. д. а.”),  $\text{LiVO}_3$  (“х. ч.”),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (“х. ч.”) были предварительно обезвожены при температурах  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ . Температуры плавления соответствовали справочным данным [8]. Исследования проводили в стандартных платиновых тиглях. Индифферентным веществом являлся свежeproкаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  квалификации “х. ч.”.

**Таблица 1.** Характеристики НВТ огранивающих элементов системы  $\text{LiCl}-\text{LiVO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 

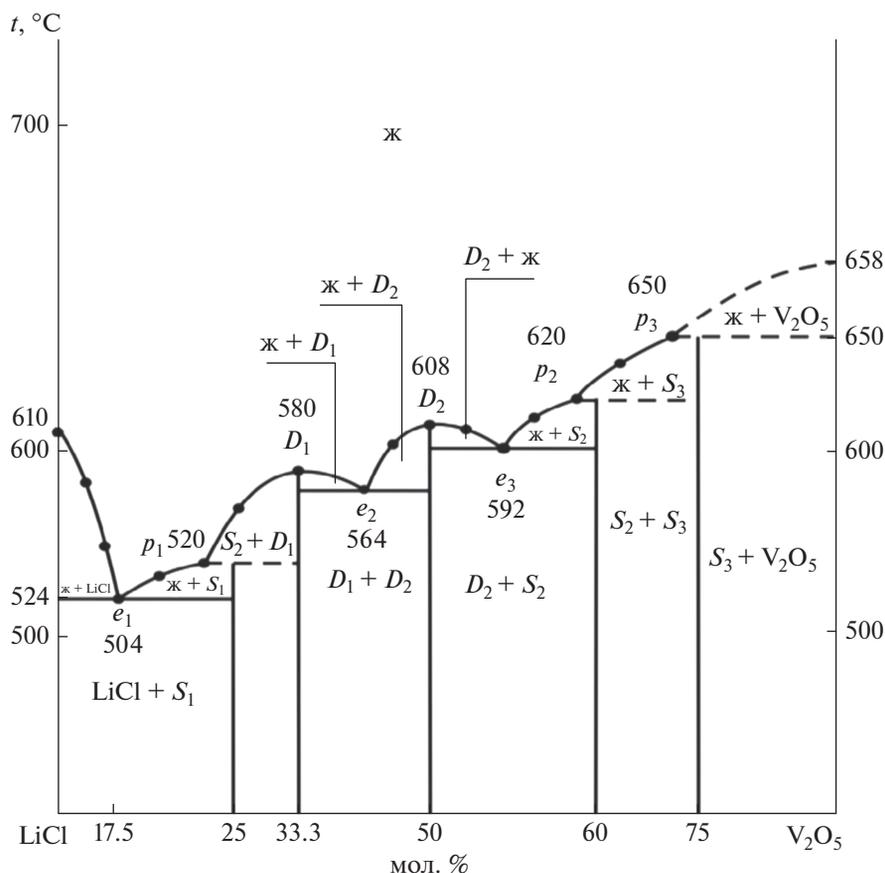
Система	Состав, мол. %	Характер плавления	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы	Источник
$\text{LiCl}-\text{LiVO}_3$	55.0 $\text{LiCl}$	Эвтектика	491	$\text{LiCl}, \text{LiVO}_3$	[3]
$\text{LiVO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$	80.0 $\text{LiVO}_3$	Эвтектика	575	$\text{LiVO}_3, 2\text{LiVO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$	[1, 2]
	40.0 $\text{LiVO}_3$	Перитектика	622	$2\text{LiVO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5$	

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Система  $\text{LiCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ .** По данным термического анализа выявлено, что, согласно температурам первичной кристаллизации (рис. 1), ликвидус представлен следующими 9 отрезками:  $\text{LiCl}-e_1$ ,  $e_1-p_1$ ,  $p_1-D_1$ ,  $D_1-e_2$ ,  $e_2-D_2$ ,  $D_2-e_3$ ,  $e_3-p_2$ ,  $p_2-p_3$ ,  $p_3-\text{V}_2\text{O}_5$ . Они пересекаются в восьми НВТ с температурами плавления 504–650 $^\circ\text{C}$ , образующих линии вторичной кристаллизации и солидус, из которых три эвтектики, три перитектики и две дистектики (табл. 2), что обусловлено образованием пяти новых фаз, составы и температуры которых отражены на

$T-x$ -диаграмме (рис. 1). Новыми фазами, продуктами твердофазного взаимодействия компонентов при температурах 500–640 $^\circ\text{C}$ , являются бинарные конгруэнтно- ( $2\text{LiCl} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  ( $D_1$ );  $\text{LiCl} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  ( $D_2$ )) и инконгруэнтно-плавящиеся ( $3\text{LiCl} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  ( $S_1$ );  $2\text{LiCl} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$  ( $S_2$ );  $\text{LiCl} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$  ( $S_3$ )) соединения, представляющие собой оксидно-солевые комплексы (рис. 1, табл. 2). Идентификация всех новых фаз проведена с помощью РФА.

**Система  $\text{LiCl}-\text{LiVO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ .** Термический анализ фазовых равновесий в системе проведен при изучении составов, расположенных на одина-



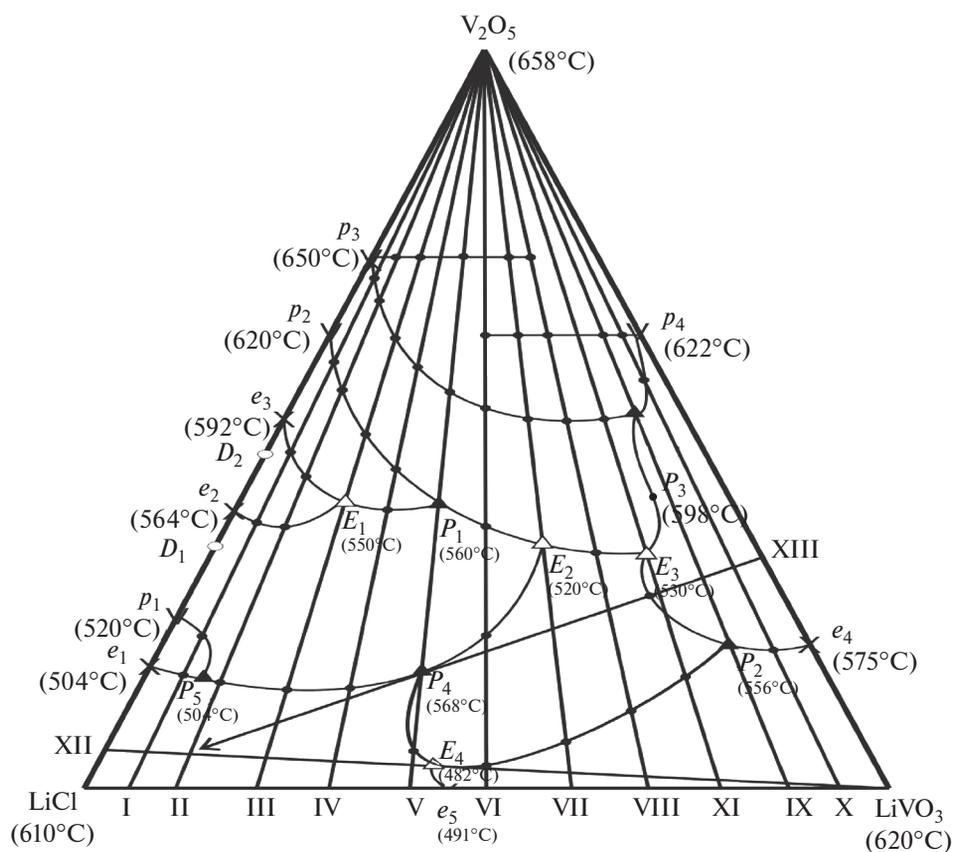
**Рис. 1.**  $T-x$ -диаграмма системы  $\text{LiCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $e, p$  и  $D$  – двойные эвтектика, перитектика и дистектика;  $S_{1-3}$  – бинарные инконгруэнтно-плавящиеся соединения.

**Таблица 2.** Характеристики НВТ системы LiCl–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Обозначение	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	LiCl, мол. %	Кристаллизующиеся фазы
$e_1$	504	17.5	LiCl + $S_1$
$e_2$	564	37.5	$D_1 + D_2$
$e_3$	592	47.5	$D_2 + S_2$
$p_1$	520	22.5	$S_1 + D_1$
$p_2$	620	60.0	$S_2 + S_3$
$p_3$	650	70.0	$S_3 + V_2O_5$
$D_1$	580	32.5	$2LiCl \cdot V_2O_5$
$D_2$	608	45.0	$LiCl \cdot V_2O_5$

дцати внутренних разрезах (рис. 2). По данным температур первичной кристаллизации выявлены составы и температуры точек, соответствующих их пересечению с моновариантными линиями (вторичной кристаллизации), ограничиваю-

щими поверхности ликвидуса системы (табл. 3, рис. 2). На сложность топологии  $T$ - $x$ -диаграммы системы влияют новые бинарные и тройные соединения, образующиеся при твердофазном взаимодействии исходных компонентов (табл. 1–4, рис. 1, 2).



**Рис. 2.** Проекция поверхности кристаллизации системы LiCl–LiVO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на треугольник составов:  $e$  и  $p$  – двойные эвтектика и перитектика,  $E$  и  $P$  – тройные эвтектика и перитектика,  $D$ ,  $S_{1-4}$  и  $S_5$  – бинарные, тройные конгруэнтно- и инконгруэнтно-плавящиеся соединения.

Таблица 3. Характеристика точек пересечений внутренних разрезов системы LiCl–LiVO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Разрез	Состав исходной двухкомпонентной смеси, мол. %	Третий компонент, мол. %	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Кристаллизующиеся фазы
I	5LiVO <sub>3</sub> + 95LiCl	17.5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	504	LiCl + S <sub>1</sub>
		20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	510	S <sub>1</sub> + D <sub>1</sub>
		37.5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	564	D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub>
		42.5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	575	D <sub>2</sub> + S <sub>2</sub>
		65 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	632	S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		70 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	638	S <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
II	10LiVO <sub>3</sub> + 90LiCl	20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	508	LiCl + D <sub>1</sub>
		40 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	578	D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub>
		55 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	608	D <sub>2</sub> + S <sub>2</sub>
		67 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	620	S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub>
		70 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	632	S <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
III	20LiVO <sub>3</sub> + 80LiCl	17 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	520	LiCl + D <sub>1</sub>
		35 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	550	D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> + S <sub>2</sub>
		50 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	594	S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub>
		60 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	602	S <sub>3</sub> + α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		70 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	632	S <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
IV	30LiVO <sub>3</sub> + 70LiCl	20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	562	LiCl + D <sub>1</sub>
		35 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	556	D <sub>1</sub> + S <sub>2</sub>
		45 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	588	S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub>
		55 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	594	S <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
V	40LiVO <sub>3</sub> + 60LiCl	.5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	510	LiCl + S <sub>5</sub>
		20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	568	LiCl + S <sub>5</sub> + D <sub>1</sub>
		35 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	560	D <sub>1</sub> + S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub>
		52 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	576	S <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		70 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	632	α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
VI	50LiVO <sub>3</sub> + 50LiCl	20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	564	S <sub>5</sub> + LiVO <sub>3</sub>
		30 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	550	S <sub>5</sub> + D <sub>1</sub>
		50 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	584	D <sub>1</sub> + S <sub>3</sub>
		60 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	602	S <sub>3</sub> + β-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
VII	60LiVO <sub>3</sub> + 40LiCl	10 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	574	S <sub>5</sub> + LiVO <sub>3</sub>
		30 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	520	S <sub>5</sub> + D <sub>1</sub> + S <sub>3</sub>
		45 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	545	S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub>
		60 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	576	S <sub>3</sub> + β-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		70 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	597	α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Таблица 3. Окончание

Разрез	Состав исходной двухкомпонентной смеси, мол. %	Третий компонент, мол. %	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Кристаллизующиеся фазы
VIII	70LiVO <sub>3</sub> + 30LiCl	10 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	554	LiVO <sub>3</sub> + S <sub>5</sub>
		27 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	530	S <sub>5</sub> + S <sub>3</sub>
		47 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	566	S <sub>3</sub> + β-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		60 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	584	β-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		70 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	602	α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
IX	20LiCl + 80LiVO <sub>3</sub>	20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	556	LiVO <sub>3</sub> + S <sub>5</sub>
		43 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	598	S <sub>3</sub> + S <sub>4</sub> + S <sub>5</sub>
		60 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	620	S <sub>3</sub> + S <sub>4</sub>
		70 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	631	β-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
X	10LiCl + 90LiVO <sub>3</sub>	20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	560	LiVO <sub>3</sub> + S <sub>4</sub>
		47 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	590	S <sub>4</sub> + β-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		60 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	620	β-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
XI	25LiCl + 75LiVO <sub>3</sub>	23 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	566	LiVO <sub>3</sub> + S <sub>5</sub>
		35 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	600	S <sub>5</sub> + S <sub>4</sub> + S <sub>3</sub>
		45 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	598	S <sub>4</sub> + S <sub>3</sub>
XII	5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 95LiCl	43 LiVO <sub>3</sub>	482	LiCl + LiVO <sub>3</sub> + S <sub>5</sub>
XIII	30V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 70LiVO <sub>3</sub>	23 LiCl	550	S <sub>5</sub> + S <sub>4</sub>
		51 LiCl	538	S <sub>5</sub> + LiCl + D <sub>1</sub>

Примечание. S<sub>4</sub> – 2LiVO<sub>3</sub> · 3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; S<sub>5</sub> – LiCl · 3LiVO<sub>3</sub> · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, или Li<sub>4</sub>V<sub>5</sub>ClO<sub>14</sub>.

Таблица 4. Характеристики НВТ системы LiCl–LiVO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Обозначение	Характер плавления	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Состав, мол. %			Кристаллизующиеся фазы
			LiCl	LiVO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
E <sub>1</sub>	Эвтектика	550	51	13	36	D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> + S <sub>2</sub>
E <sub>2</sub>	Эвтектика	520	27	43	30	S <sub>5</sub> + S <sub>3</sub> + D <sub>1</sub>
E <sub>3</sub>	Эвтектика	530	25	46	29	S <sub>5</sub> + S <sub>4</sub> + S <sub>3</sub>
E <sub>4</sub>	Эвтектика	482	54	43	3	LiCl + LiVO <sub>3</sub> + S <sub>5</sub>
P <sub>1</sub>	Перитектика	560	38	26	36	D <sub>1</sub> + S <sub>2</sub> + S <sub>3</sub>
P <sub>2</sub>	Перитектика	556	16	63	21	LiVO <sub>3</sub> + S <sub>4</sub> + S <sub>5</sub>
P <sub>3</sub>	Перитектика	698	12	46	42	S <sub>4</sub> + S <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
P <sub>4</sub>	Перитектика	568	46	34	20	LiCl + S <sub>5</sub> + D <sub>1</sub>
P <sub>5</sub>	Перитектика	510	54	28	18	LiCl + S <sub>1</sub> + D <sub>1</sub>

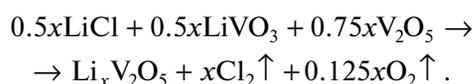
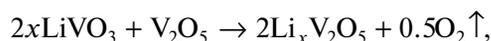
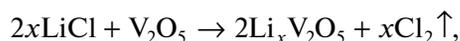
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхность ликвидуса системы LiCl–LiVO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т.е. процессы первичного фазообразования, характеризуется десятью полями кристал-

лизации, которые принадлежат трем исходным компонентам, шести бинарным (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>–S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>–2LiVO<sub>3</sub> · 3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и одному тройному (S<sub>5</sub>–LiCl · 3LiVO<sub>3</sub> · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, или Li<sub>4</sub>V<sub>5</sub>ClO<sub>14</sub>) соединениям (рис. 2).

Состав тройного соединения выявлен методом Скрейнемакенса [9]. Линии вторичной кристаллизации соединяются в девяти НВТ, формирующих солидус системы, из которых четыре эвтектического и пять перитектического характера плавления (табл. 4).

Из расплавов данной системы при термо- и электрохимическом осаждении образуются литий-ванадиевые бронзы:



При электролизе расплавов бронза выделяется на катоде, а на аноде – хлор и кислород. Количественный состав и свойства бронзы регулируются соотношением исходных компонентов. При этом формирование новых нестехиометрических фаз типа бронз, являющихся твердыми растворами внедрения (в данном случае ионов лития) в структуру  $\text{V}_2\text{O}_5$ , происходит в областях кристаллизации инконгруэнтно-плавящихся соединений  $S_1-S_5$

(рис. 1, 2, табл. 1–4) в температурном интервале 510–698°C.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спицын В.И.* Оксидные бронзы. М.: Наука, 1982. 192 с.
2. *Фотиев А.А., Иванкин А.А.* Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования. Свердловск: УрО АН СССР, 1970. Вып. 19. 153 с.
3. *Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И.* Фазовые равновесия с участием солей лития. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 121 с.
4. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара: ПО “СамВен”, 1996. 270 с.
5. *Трунов В.К., Ковба Л.М.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 232 с.
6. *Гиллер Р.А.* Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. Т. 2. 362 с.
7. Index Pauder Difraction Fili, ASTM. N.Y., Pennsylvania, 1975.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
9. *Скрейнемаксерс Ф.А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: ИЛ, 1948. 215 с.