

УДК 544.013:544.016

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

© 2020 г. Б. Ю. Гаматаева¹, *, С. Н. Курбанова¹, А. М. Гасаналиев¹,
Т. Ш. Гаматаев¹, Д. З. Маглаев², З. И. Салпагарова³

¹Дагестанский государственный педагогический университет, ул. Яракского, 57, Махачкала, 367003 Россия

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

³Карачаево-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 V_2O_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 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 CuK_α , $\lambda = 0.154$ нм, никелевый фильтр) [5]. Образцы для РФА отжигали при температуре 150°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 LiCl (“ч. д. а.”), LiVO_3 (“х. ч.”), V_2O_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 Al_2O_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 LiCl	Эвтектика	491	$\text{LiCl}, \text{LiVO}_3$	[3]
$\text{LiVO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$	80.0 LiVO_3	Эвтектика	575	$\text{LiVO}_3, 2\text{LiVO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$	[1, 2]
	40.0 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-

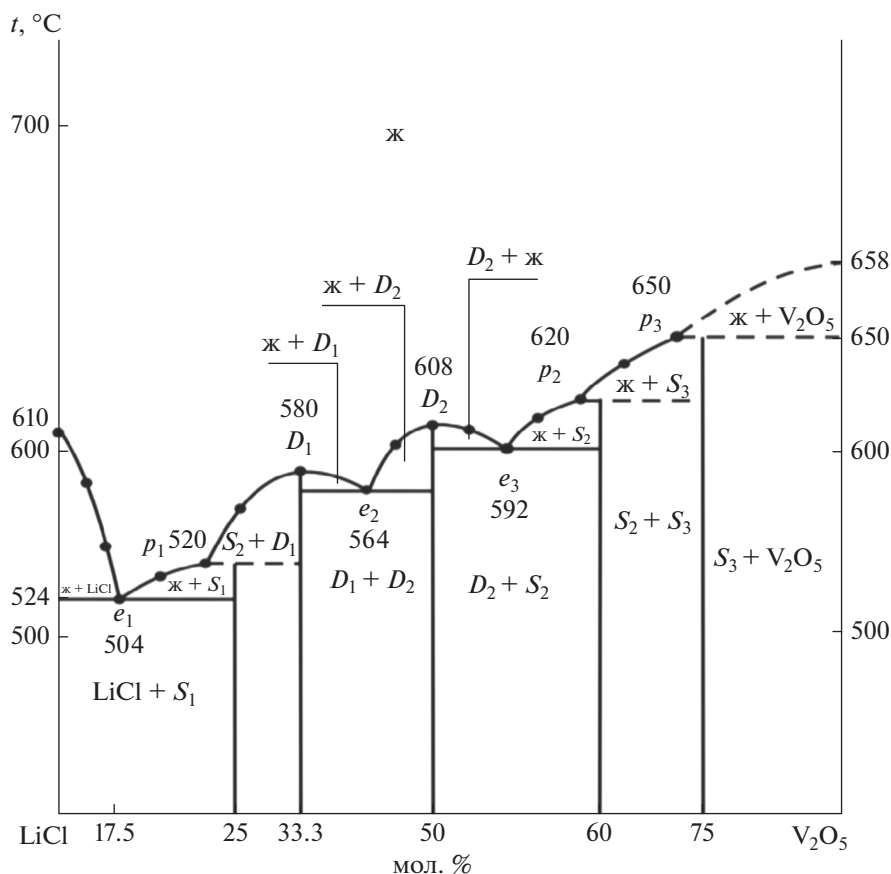


Рис. 1. $T-x$ -диаграмма системы $\text{LiCl}-\text{V}_2\text{O}_5$; e, p и D – двойные эвтектика, перитектика и дистектика; S_{1-3} – бинарные инконгруэнтно-плавящиеся соединения.

Таблица 2. Характеристики НВТ системы LiCl–V₂O₅

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).

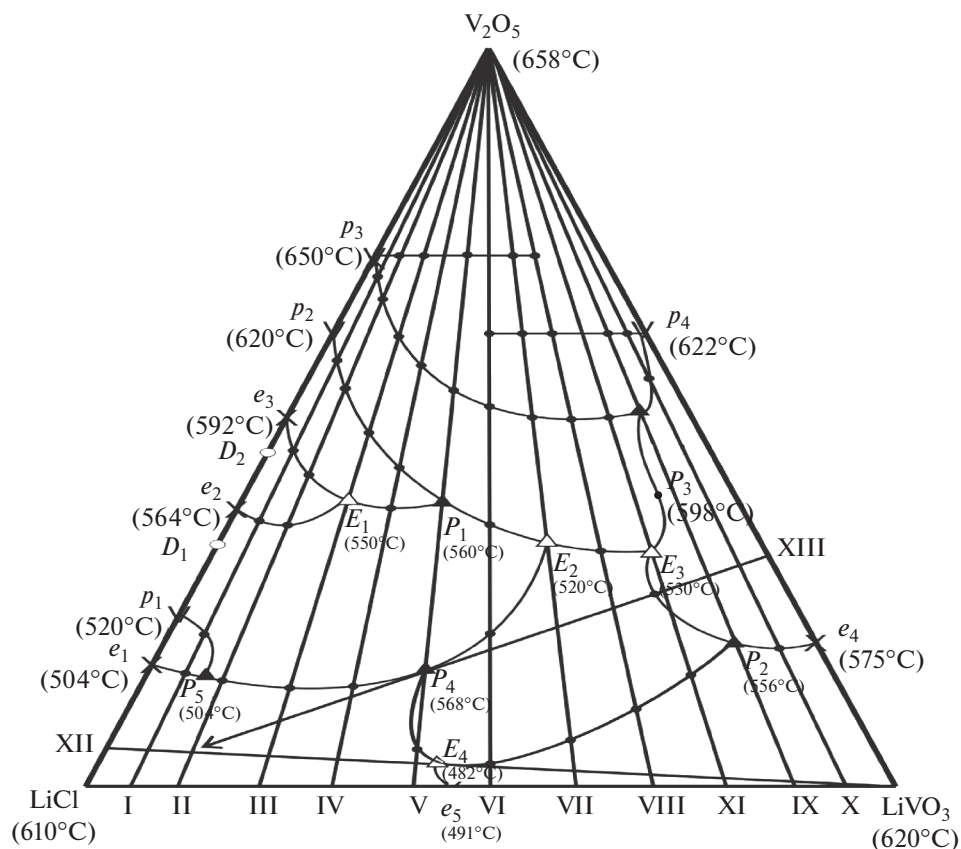


Рис. 2. Проекция поверхности кристаллизации системы LiCl–LiVO₃–V₂O₅ на треугольник составов: e и p – двойные эвтектика и перитектика, E и P – тройные эвтектика и перитектика, D , S_{1-4} и S_5 – бинарные, тройные конгруэнтно- и инконгруэнтно-плавящиеся соединения.

Таблица 3. Характеристика точек пересечений внутренних разрезов системы LiCl–LiVO₃–V₂O₅

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

Таблица 3. Окончание

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

Примечание. S₄ – 2LiVO₃ · 3V₂O₅; S₅ – LiCl · 3LiVO₃ · V₂O₅, или Li₄V₅ClO₁₄.

Таблица 4. Характеристики НВТ системы LiCl–LiVO₃–V₂O₅

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

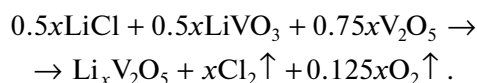
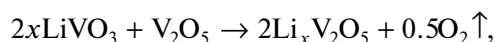
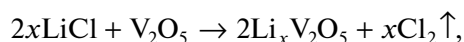
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхность ликвидуса системы LiCl–LiVO₃–V₂O₅, т.е. процессы первичного фазообразования, характеризуется десятью полями кристал-

лизации, которые принадлежат трем исходным компонентам, шести бинарным (D₁, D₂, S₁–S₃, S₄–2LiVO₃ · 3V₂O₅) и одному тройному (S₅–LiCl · 3LiVO₃ · V₂O₅, или Li₄V₅ClO₁₄) соединениям (рис. 2).

Состав тройного соединения выявлен методом Скрейнемакера [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 V_2O_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. *Скрейнемакерс Ф.А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: ИЛ, 1948. 215 с.