

УДК 544.016.2+544.344.3

## ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

© 2022 г. А. В. Харченко<sup>1</sup>, Е. М. Егорова<sup>1</sup>, И. К. Гаркушин<sup>1</sup>,  
А. В. Бурчаков<sup>1, \*</sup>, В. М. Яковлев<sup>2</sup>, В. А. Новиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

<sup>2</sup>Самарский государственный университет путей сообщения, ул. Свободы, 2 В, Самара, 443066 Россия

\*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

В работе впервые теоретически и экспериментально изучен фазовый комплекс трехкомпонентной взаимной системы из бромидов и хроматов лития и рубидия. Проведено разбиение фазового комплекса на вторичные фазовые треугольники, получено линейное древо фаз, вершины каждого симплекса которого описывают кристаллизующиеся фазы. С помощью метода ионного баланса описаны химические превращения и спрогнозированы кристаллизующиеся фазы для смесей с заданным составом. На основе данных об элементах ограничения построена компьютерная 3D-модель фазового комплекса, получены политермические и изотермические сечения, изотермы поверхности ликвидуса. Методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа подтверждена правильность разбиения на симплексы. Экспериментально изучены фазовые равновесия в системе, выявлены состав и температура плавления тройных невариантных точек. Состав тройной эвтектики  $E_3$  245 рекомендован для использования в качестве расплавляемого электролита химического источника тока. Доказана адекватность моделирования фазовых равновесий с помощью 3D-модели при сравнении экспериментальных данных с прогнозируемыми, полученными из модели.

**Ключевые слова:** метатезис, расплавляемые электролиты для химических источников тока, древо фаз, точка конверсии, моделирование фазовых равновесий, 3D-модель, изотермические и политермические сечения

DOI: 10.31857/S0002337X22110082

### ВВЕДЕНИЕ

Получение новых материалов (теплоаккумулирующих, электролитов для средне- и высокотемпературных источников тока) на основе солевых систем имеет в настоящее время важное значение [1–19]. Особый класс неорганических материалов представлен смесями на основе тройных взаимных систем, в которых, наряду с фазовыми превращениями, протекают реакции взаимного обмена (метатезиса). В зависимости от теплового эффекта реакции обмена они классифицируются на обратимо-взаимные (без резкого сдвига равновесия в сторону стабильной пары солей), необратимо-взаимные, сингулярные необратимо-взаимные (с резким сдвигом равновесия в сторону пары солей) [20].

В настоящей работе предложено описание химического взаимодействия в тройной взаимной системе из бромидов и хроматов лития и рубидия, выявлены низкоплавкие смеси, перспективные в

качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока.

Данные по индивидуальным веществам (температурам плавления, полиморфных переходов) приняты по [21, 22]. Все составы в тексте и на рисунках представлены в экв. %. Элементы ограничения – двухкомпонентные системы. В системе  $\text{LiBr}-\text{RbBr}$  образуются эвтектика  $e_2$  287,  $t_{\text{пл}} = 287^\circ\text{C}$ , 59%  $\text{LiBr}$  и 41%  $\text{RbBr}$ ; перитектика  $p_1$  300,  $t_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$ , 54%  $\text{LiBr}$  и 46%  $\text{RbBr}$ ; соединение иконгруэнтного плавления  $D_{\text{и}}$  300,  $t_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$ , 50%  $\text{LiBr}$  и 50%  $\text{RbBr}$ . В системе  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$  образуется эвтектика  $e_1$  370,  $t_{\text{пл}} = 370^\circ\text{C}$ , 38%  $\text{LiBr}$  и 62%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . В системе  $\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  образуются эвтектика  $e_3$  620,  $t_{\text{пл}} = 620^\circ\text{C}$ , 63%  $\text{RbBr}$  и 37%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и переходная точка  $p_2$  730, 44%  $\text{RbBr}$  и 56%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ , характеризующая полиморфное превращение  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ . В системе  $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  образуется соединение конгруэнтного плавления  $D_{\text{к}}$  610,  $t_{\text{пл}} = 610^\circ\text{C}$ , 50%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 50%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и две эвтектики:  $e_5$  411,  $t_{\text{пл}} =$

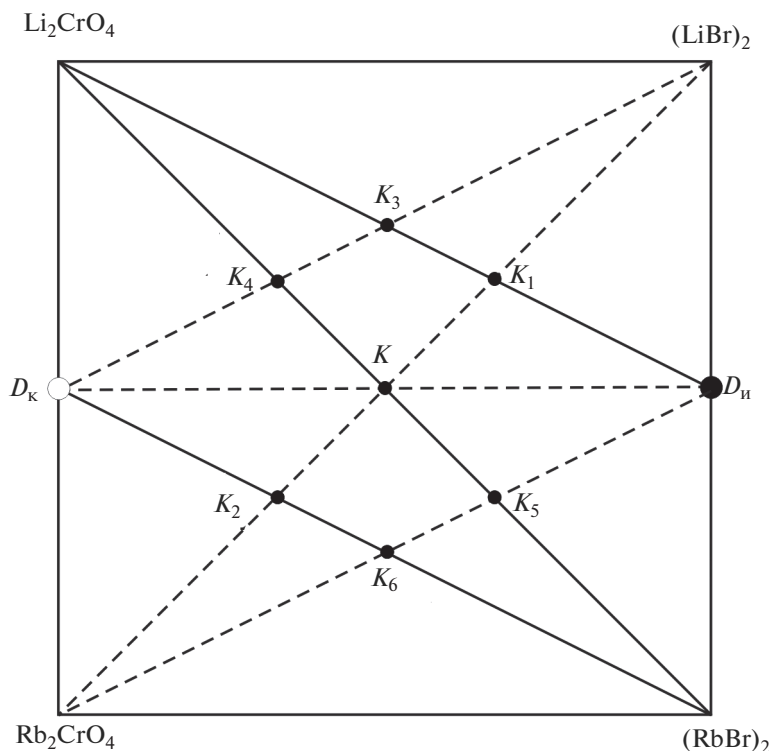
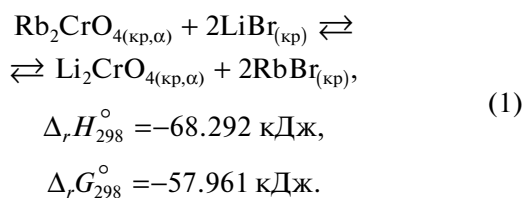


Рис. 1. Вариант термодинамического разбиения:  $D_k$  –  $\text{LiRbCrO}_4$ ,  $D_{и}$  –  $\text{LiRbBr}_2$ .

$= 411^\circ\text{C}$ , 79%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и 21%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ ,  $e_4$  602,  $t_{\text{пл}} = 602^\circ\text{C}$ , 45%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и 55%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  [23–27].

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Первый этап предполагает разбиение системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  на вторичные фазовые треугольники. Разбиение может быть проведено геометрическим и термодинамическим методами. Термодинамический вариант разбиения тройной взаимной системы включает расчет теплового эффекта и энергии Гиббса реакции обмена при стандартных условиях (конверсионный метод [20, 28]):



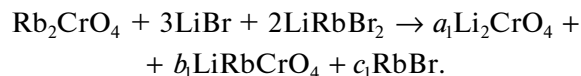
Как показывает термодинамический расчет, наиболее вероятным вариантом разбиения является приведенный на рис. 1.

Кроме приведенной реакции обмена в точке полной конверсии  $K$ , рассмотрим реакции, протекающие в тройной взаимной системе для фигуративных точек составов, отвечающих пересечению стабильной диагонали  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – $(\text{RbBr})_2$  и стабиль-

ных секущих  $D_k$ – $(\text{RbBr})_2$  и  $D_{и}$ – $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  с нестабильными секущими  $D_k$ – $(\text{LiBr})_2$ ,  $(\text{LiBr})_2$ – $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ ,  $D_{и}$ – $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  (точки эквивалентности  $K_1$ – $K_6$ ). Для приведенного варианта разбиения построено древо фаз системы (рис. 2).

Древо фаз позволяет описать химическое взаимодействие для любых смесей (включая и составы смесей точек пересечения стабильных и нестабильных секущих  $K_1$ – $K_6$ ) методом ионного баланса и дает возможность определить симплекс, в который попадает состав после расплавления и кристаллизации. Рассмотрим различные варианты описания от трех до шести исходных солей в смесях.

**Вариант 1.** Исходная смесь содержит также три соли  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 3\text{LiBr} + 2\text{LiRbBr}_2$ . Рассмотрим симплекс  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – $\text{LiRbCrO}_4$ – $(\text{RbBr})_2$  и запишем уравнение в общем виде:



Определим коэффициенты  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$  из системы уравнений

$$\begin{cases} 3a_1 + b_1 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_1 + c_1 = \text{Rb}^+ = 4, \quad a_1 = 8/3, \quad b_1 = -3, \quad c_1 = 7. \\ c_1 = \text{Br}^- = 7 \end{cases}$$

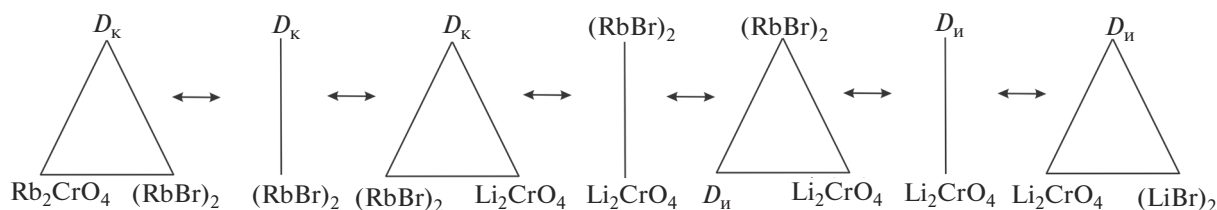


Рис. 2. Древо фаз системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+||\text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ .

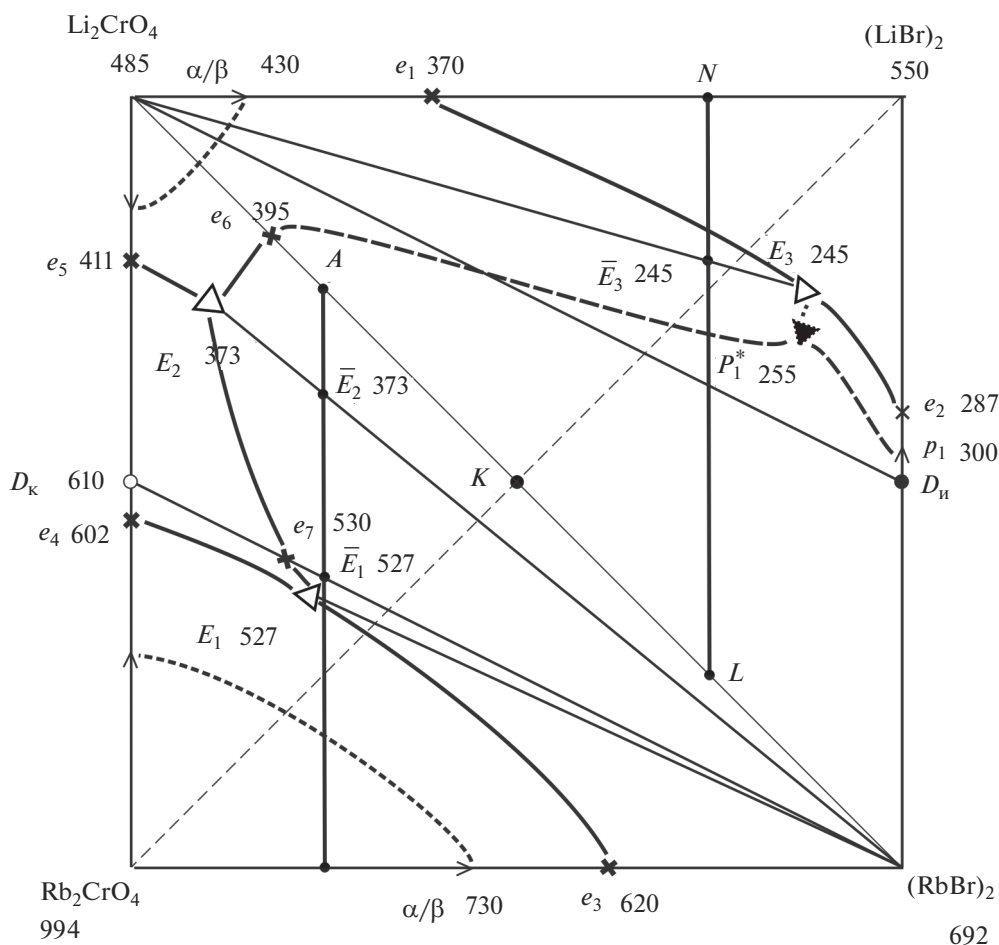
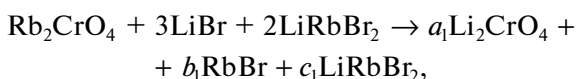


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+||\text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ .

Коэффициент  $b_1 < 0$ , поэтому состав после расплавления и кристаллизации не принадлежит симплексу  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--}(\text{RbBr})_2$ . Рассмотрим симплекс  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--}(\text{RbBr})_2\text{--LiRbBr}_2$ . Уравнение в общем виде:



$$\begin{cases} 2a_1 + c_1 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_1 + c_1 = \text{Rb}^+ = 4, \quad a_1 = 1, b_1 = 1, c_1 = 3. \\ a_1 = \text{CrO}_4^{2-} = 1 \end{cases}$$

Так как все коэффициенты положительные, то исходная смесь после плавления и кристаллизации принадлежит стабильному треугольнику  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--}(\text{RbBr})_2\text{--LiRbBr}_2$ .

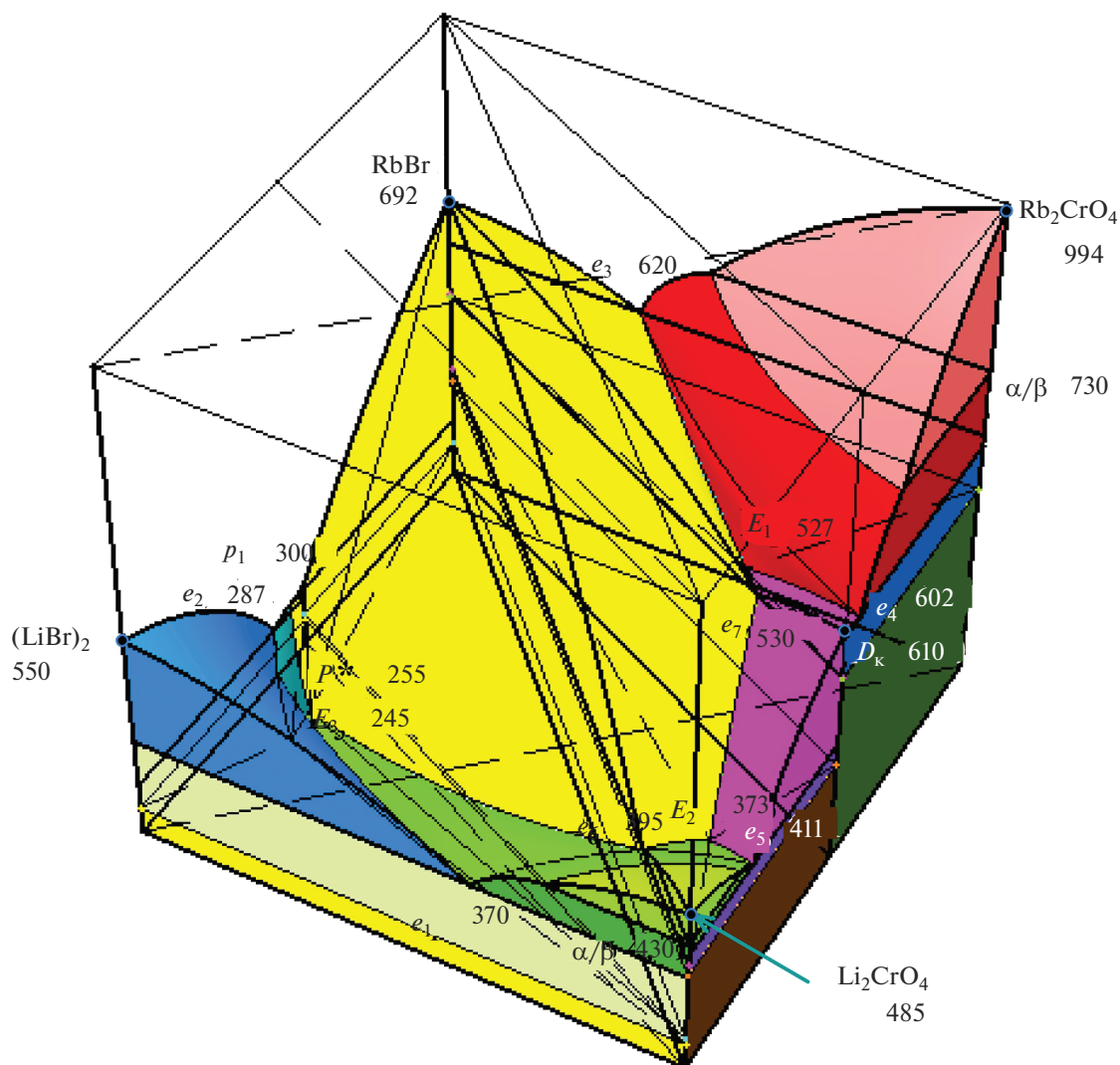
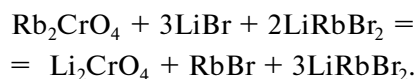
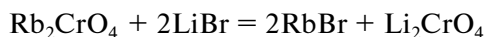


Рис. 4. Изображение 3D-модели трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (диапазон температуры 200–1000°C).

Окончательное уравнение (брутто-реакция) имеет вид:



Брутто-реакцию можно представить в виде более простых:



(реакция обмена)

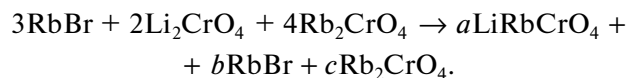


(реакция присоединения)



(накопление за счет взаимодействия).

**Вариант 2.** Возьмем три соли:  $3\text{RbBr} + 2\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ . Рассмотрим симплекс  $D_{\text{к}} - (\text{RbBr})_2 - \text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и запишем в уравнении реакции правую часть с неопределенными коэффициентами  $a$ ,  $b$  и  $c$ :



Определим коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  из системы линейных уравнений

$$\begin{cases} a = \text{Li}^+ = 4 \\ a + b + 2c = \text{Rb}^+ = 11, \quad a = 4, \quad b = 3, \quad c = 2. \\ b = \text{Br}^- = 3 \end{cases}$$

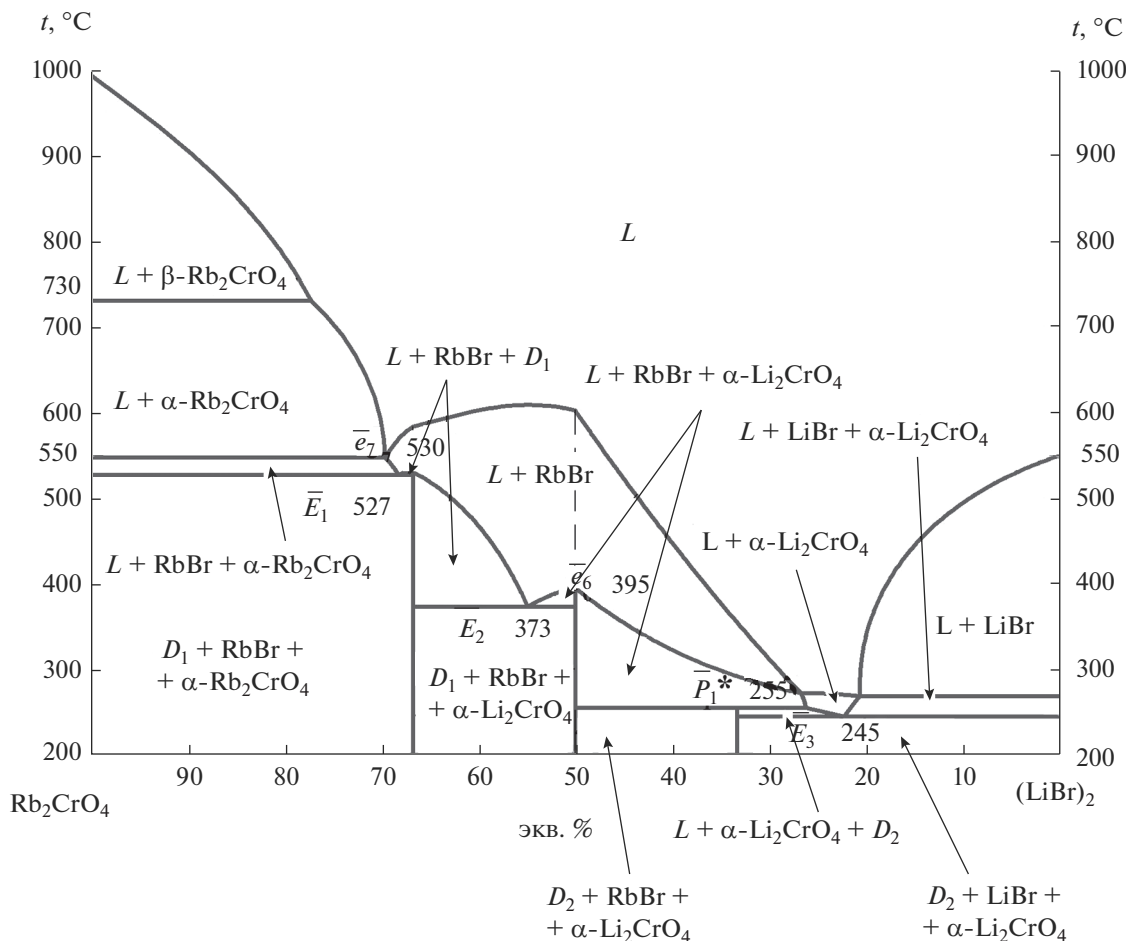
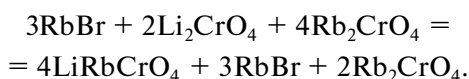
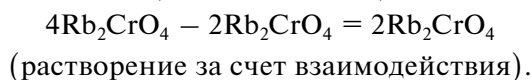
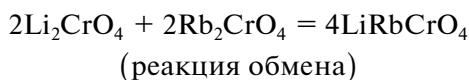


Рис. 5.  $t$ - $x$ -диаграмма политермического разреза нестабильной диагонали  $(\text{LiBr})_2$ - $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (получена из модели).

Все коэффициенты в правой части уравнения положительные, поэтому уравнение в общем виде (брутто-реакцию) запишем как



Приведенную брутто-реакцию можно представить в виде более простых:



Аналогично можно рассматривать исходные смеси из 4–6 солей.

По данным элементов ограничения, стабильной диагонали  $(\text{LiBr})_2$ - $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и стабильной секущей  $D_k$ - $(\text{RbBr})_2$  (см. ниже) для изучаемой системы (рис. 3) построена трехмерная модель в про-

грамме КОМПАС 3D [31]. В плоскости  $Oxy$  модели лежит квадрат составов, по вертикальной оси аппликата откладывается температура в градусах Цельсия, рабочий диапазон температур 200–1000°C (рис. 4). Построение модели осуществляется по декартовым координатам, которые рассчитываются исходя из состава и температуры фигуративной точки. Вначале конструируется остов пространственной диаграммы, затем на боковых гранях фигуры модели строятся  $T$ - $x$ -диаграммы двойных ограничивающих систем, далее наносятся неинвариантные точки внутри фигуры, строятся линии моновариантного фазового равновесия, поверхности дивариантного равновесия [31].

В модели не учитывались полиморфные превращения соединения  $\text{LiRbCrO}_4$ , поскольку они практически не влияют на кривизну поверхности ликвидуса и их построение усложняет моделирование.

3D-модель фазового комплекса системы дает возможность прогнозировать политермические и

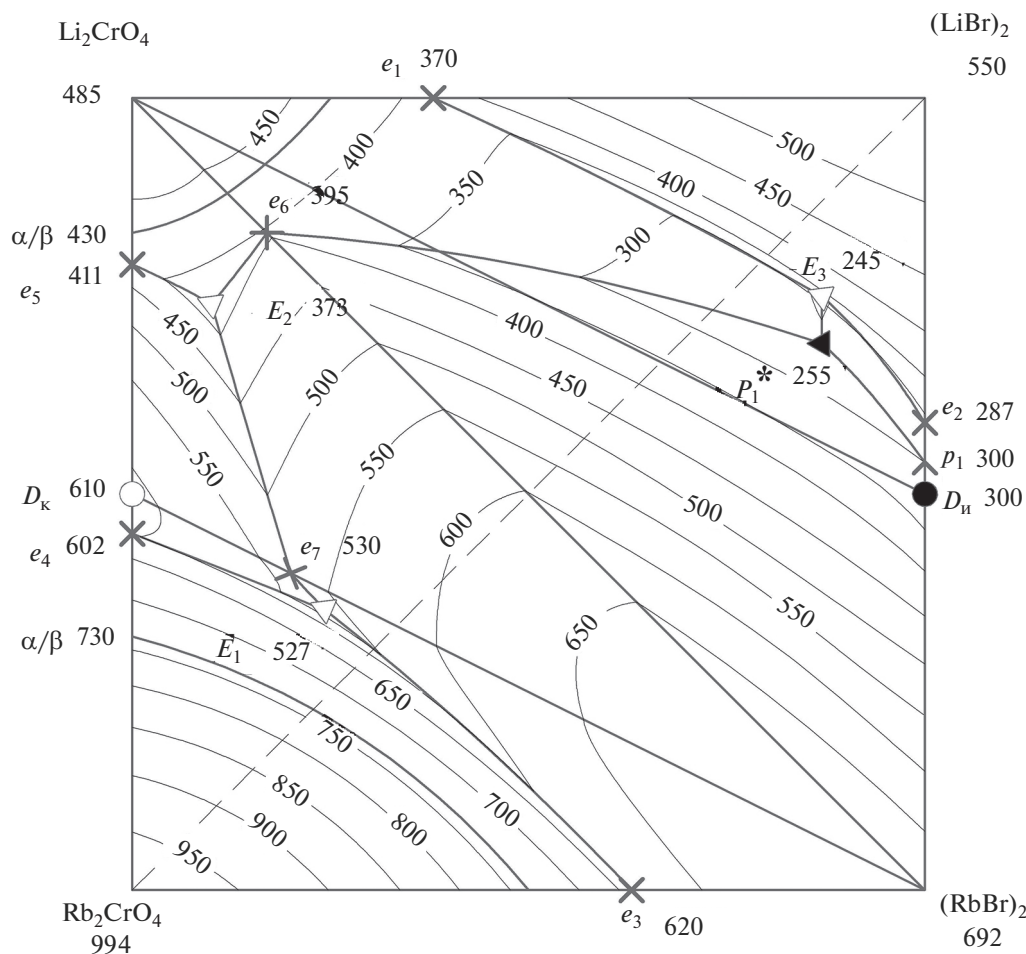


Рис. 6. Поверхность ликвидуса трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \| \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (получена из модели).

изотермические сечения за счет пересечения вертикальной и горизонтальной плоскостью соответственно. На основе модели построена  $t$ - $x$ -диаграмма политермического разреза нестабильной диагонали  $(\text{LiBr})_2$ - $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  (рис. 5). Разрез пересекает все четыре симплекса, каждый из которых характеризуется своим набором кристаллизующихся фаз, а также в разрезе фиксируются все невариантные равновесия в системе: невариантные эвтектические равновесия для стабильной диагонали  $(\text{RbBr})_2$ - $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  ( $e_6$  395) и стабильной секущей  $(\text{RbBr})_2$ - $D_{\text{к}}$  ( $e_7$  530); тройных эвтектик:  $E_3$  245,  $E_2$  373,  $E_1$  527 и тройной перитектики  $P_1$  255.

Из модели получены изотермы поверхности ликвидуса с шагом в  $50^\circ\text{C}$ , нанесенные на квадрат составов (рис. 6). Из рис. 6 видна крутизна поверхности ликвидуса.

На рис. 7 приведены изотермические сечения при 600, 500, 400,  $300^\circ\text{C}$ , полученные из модели. С

понижением температуры уменьшается область жидкости, увеличиваются, а затем уменьшаются двухфазные области сосуществования жидкости и твердой фазы, увеличиваются трехфазные области.

В солидусной области ниже эвтектической температуры для отрезков стабильной диагонали  $(\text{RbBr})_2$ - $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и стабильной секущей  $(\text{RbBr})_2$ - $D_{\text{к}}$  фазовые равновесия описываются двумя фазами:  $\text{RbBr} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{RbBr} + D_{\text{к}}$  соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные вещества были предварительно обезвожены прокаливанием, гигроскопичные соли были переплавлены в печи, затем помещались в сухие бюксы и хранились в эксикаторах с осушителем. Квалификация исходных солей – “ч.”, содержание основного вещества не менее 99%. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА)



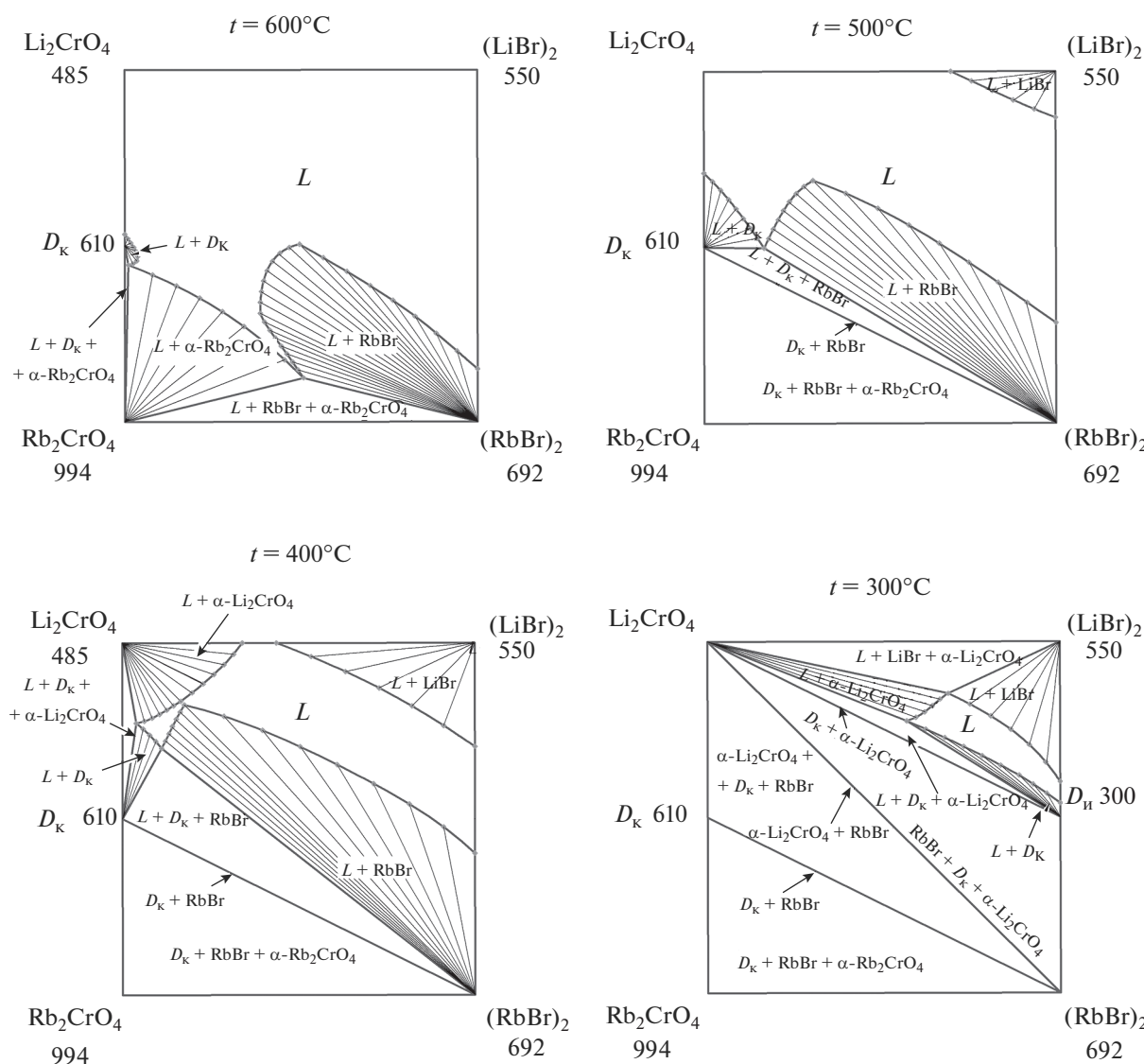


Рис. 7. Изотермические сечения трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  при 600, 500, 400 и 300°C, полученные из модели.

[32–34], кристаллизующиеся фазы идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) [35, 36].

Исследование химического взаимодействия в гомогенизированной смеси эквивалентных количеств  $\text{LiBr}$  и  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  позволило подтвердить разбиение системы (рис. 3) на вторичные фазовые треугольники.

Также подтверждением разбиения являются данные ДТА квазибинарного сечения  $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - (\text{RbBr})_2$  (рис. 8) [37] и РФА. Ликвидус на  $t-x$ -диаграмме представлен тремя кривыми кристаллизации:  $\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{RbBr}$ . На рис. 9 пред-

ставлена рентгенограмма порошка состава, отвечающего квазидвойной эвтектике  $e_6$  395, которая содержит 17%  $\text{RbBr}$  и 83%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ .

Аналогично квазидвойной системе методом ДТА исследована стабильная секущая  $D_k - (\text{RbBr})_2$ , определена перевальная эвтектика.

Для выявления точек невариантных равновесий в фазовом треугольнике  $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{Rb}_2\text{CrO}_4 - \text{RbBr}$  исследован вначале политермический разрез  $A[25\% \text{RbBr} + 75\% \text{Li}_2\text{CrO}_4] - B[25\% \text{RbBr} + 75\% \text{Rb}_2\text{CrO}_4]$ , из  $t-x$ -диаграммы которого (рис. 10) были выявлены температуры плавления тройных эвтектик и соотношения двух компонентов: хромата лития и

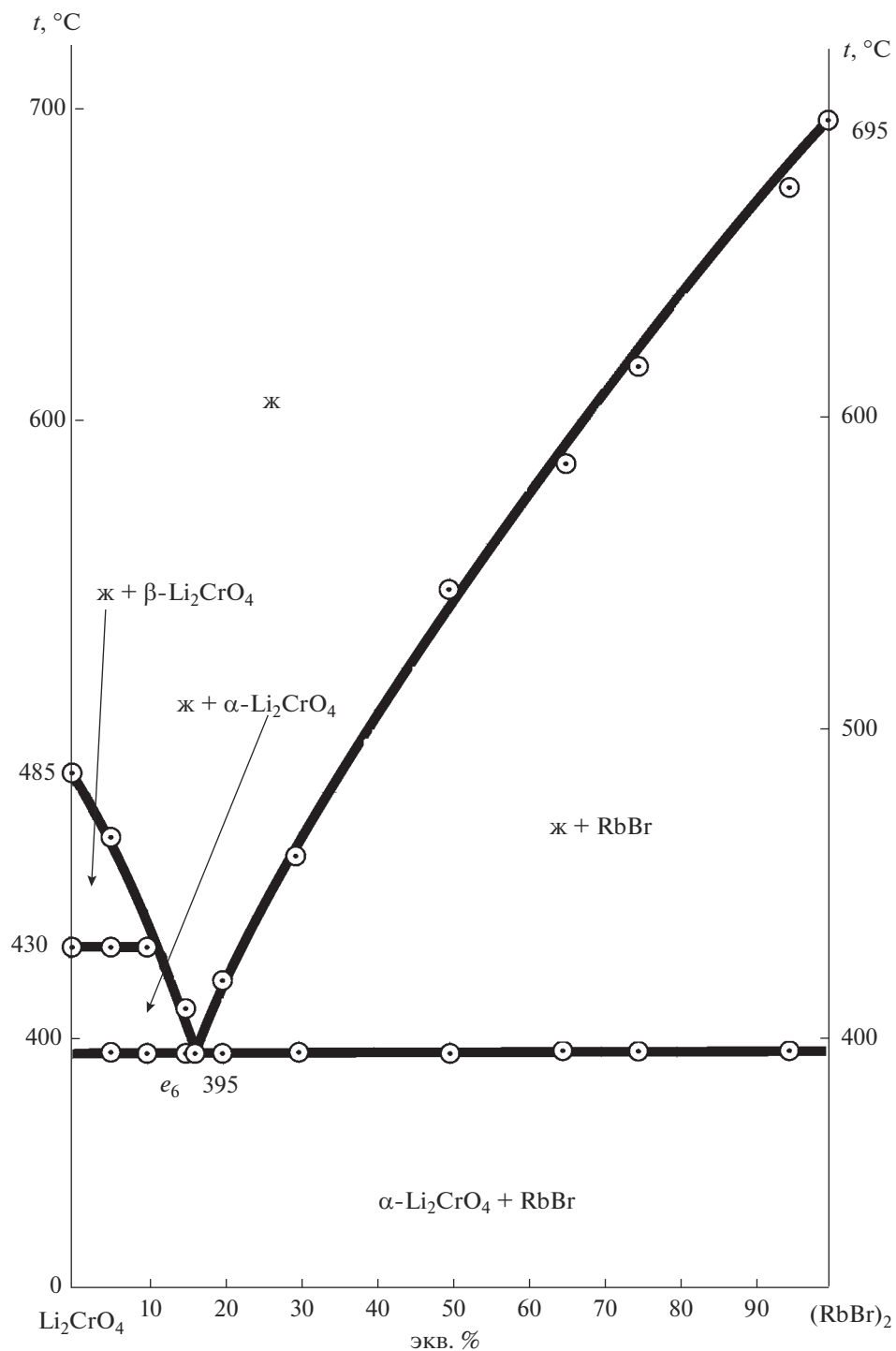


Рис. 8.  $t$ - $x$ -диаграмма квазибинарного сечения  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – $(\text{RbBr})_2$ .

соединения  $D_k$  для  $\bar{E}_2$  373 и хромата рубидия и соединения  $D_k$  для  $\bar{E}_1$  527.

При исследовании разрезов, проходящих через проекции эвтектик и полюс кристаллизации —  $(\text{RbBr})_2$ , выявлены составы тройных эвтектик:

10%  $\text{RbBr}$ , 74%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 16%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  —  $E_2$  373 и 24.5%  $\text{RbBr}$ , 35.25%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 40.25%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  —  $E_1$  527. Фазовый состав тройной эвтектики  $E_2$  373 подтвержден методом РФА. Аналогичным способом были выявлены координаты эвтектики  $E_3$  245.



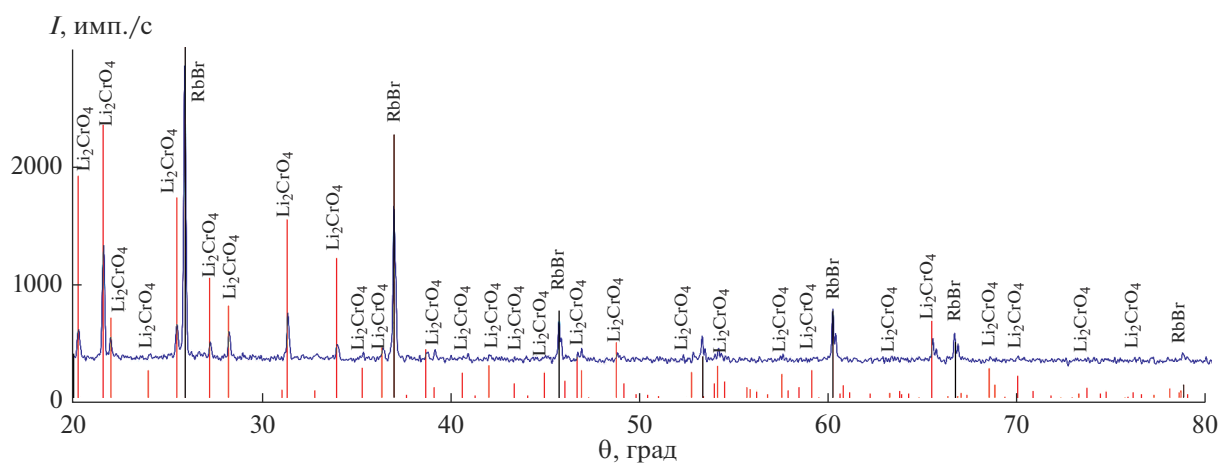


Рис. 9. Рентгенограмма смеси 17% RbBr + 83% Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Таблица 1. Сравнение экспериментально полученных значений температур кристаллизации с прогнозируемыми при помощи 3D-модели для составов политермического разреза A–B системы Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||Br<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Образец	Состав	Температура, °C		Абсолютная ошибка, °C	Фазовая реакция
		эксперимент	моделирование		
I	RbBr – 25% Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 62.25% Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 12.75%	486	491	5	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
II	RbBr – 25% Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 60% Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 15%	492	498	6	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
		393	401	8	$L \rightleftharpoons \text{RbBr} + \gamma\text{-LiRbCrO}_4$
III	RbBr – 25% Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 45% Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 30%	526	532	6	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
		519	521	2	$L \rightleftharpoons \text{RbBr} + \gamma\text{-LiRbCrO}_4$
IV	RbBr – 25% Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 49.5% Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – 25.5%	563	574	11	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
		547	552	5	$L \rightleftharpoons \text{RbBr} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки адекватности модели проведено сравнение экспериментально полученных температур фазовых переходов с прогнозируемыми при помощи модели. Для этого на политермическом разрезе AB (рис. 3) выбраны составы I–IV (см. рис. 10 и табл. 1). Отклонения значений темпера-

тур не превышают 11°C, в основном лежат в пределах 5–8°C, что свидетельствует о достаточно высокой точности моделирования.

Состав тройной эвтектики E<sub>3</sub> 245 рекомендован для использования в качестве расплаваемого электролита химического источника тока.

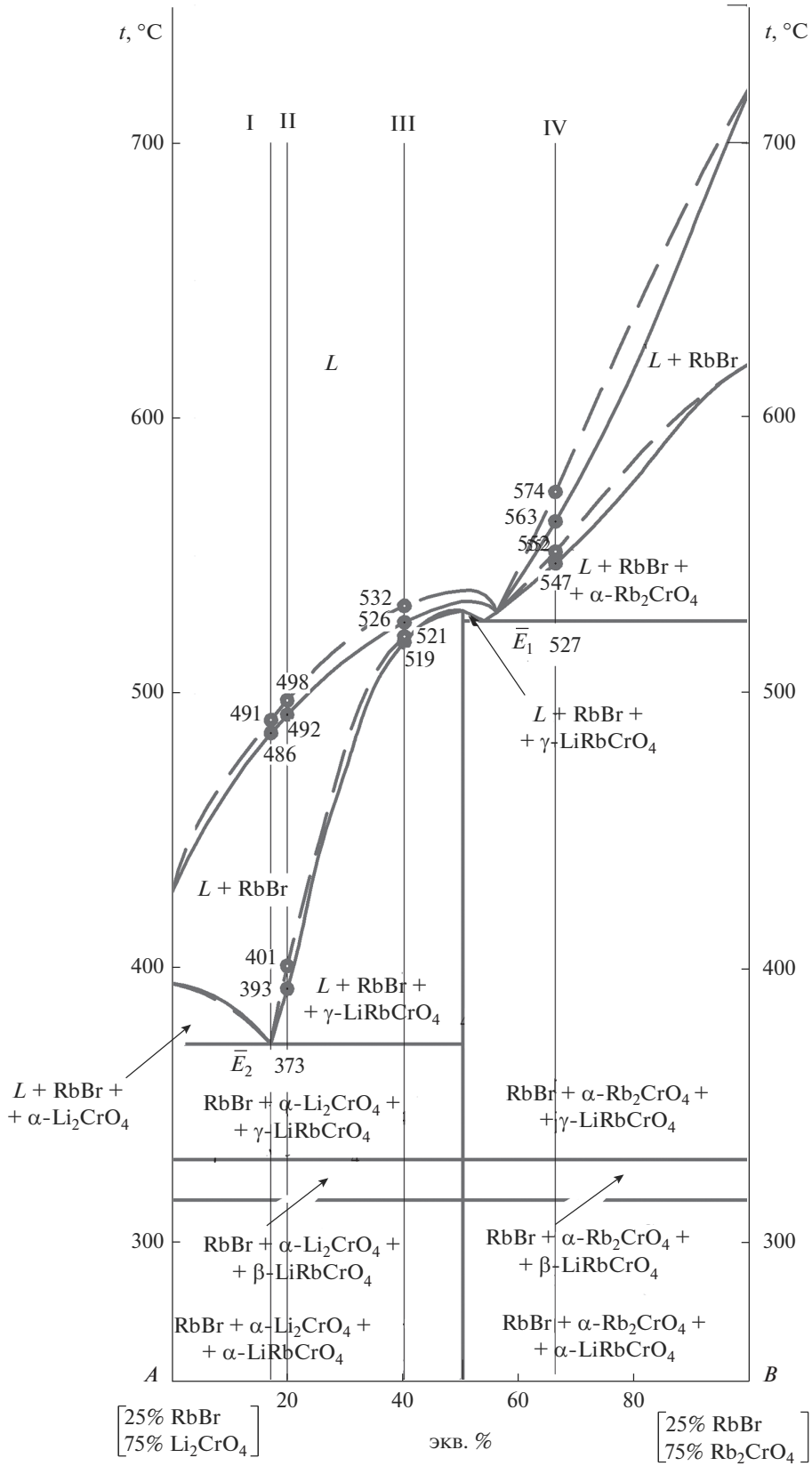


Рис. 10. Сравнение температур фазовых переходов на разрезе AB трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ , полученных экспериментальным путем (сплошные линии) и смоделированных (пунктирные линии).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследованы фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе  $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$ . Методом ДТА и РФА доказана правильность разбиения фазового комплекса на вторичные фазовые треугольники. Древо фаз имеет линейное строение, кристаллизующимися фазами являются фазы постоянного состава, отвечающие компонентам и соединениям системы.

В системе реализуются эвтектические и перитектические равновесия, экспериментально выявлены координаты невариантных точек. Описаны химические превращения методом ионного баланса с прогнозом кристаллизующихся фаз.

Построена 3D-модель фазового комплекса, из которой получены политермические и изотермические сечения системы, изотермы поверхности ликвидуса. Доказана адекватность 3D-моделирования для прогноза фазовых превращений в системе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ushak S., Fernández A.G., Grageda M.* Using Molten Salts and Other Liquid Sensible Storage Media in Thermal Energy Storage (TES) Systems // *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*. Woodhead Publishing Series in Energy, № 66. 2015. P. 49–63.
2. *Dinker A., Agarwal M., Agarwal G.D.* Heat Storage Materials, Geometry and Applications: A Review // *J. Energy Inst.* 2017. V. 90. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2015.10.002>
3. *Onar O.C., Khaligh A.* Energy Sources // *Alternative Energy in Power Electronics*. L.: Butterworths, 2015. P. 81–154.
4. *Мозговой А.Г., Шпильрайн Э.Э., Дибиров М.А.* Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов // *Кристаллогидраты: обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. М.: ТФЦ ИВТАН СССР. 1990. № 2 (82). С. 3.
5. *Лидоренко Н.С., Мучник Г.В., Трушевский С.Н.* Аккумуляция плавлением // *Наука и жизнь*. 1974. № 3. С. 19–21.
6. *Харченко Н.В.* Индивидуальные солнечные установки. М.: Энергоатомиздат, 1991. 254 с.
7. *Ushak S., Vega M., Lovera-Copa J.A.* Thermodynamic Modeling and Experimental Verification of New Eutectic Salt Mixtures as Thermal Energy Storage Materials // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2020. V. 209. № 110475. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110475>
8. *Бараненко А.В., Кузнецов П.А., Захарова В.Ю., Цой А.П.* Применение веществ с фазовыми переходами для

аккумуляции тепловой энергии // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2018. Т. 18. № 6. С. 990–1000. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2018-18-6-990-1000>

9. *Сучков А.Б.* Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. М.: Metallurgy, 1970. 256 с.
10. *Васько А.Т., Ковач С.К.* Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. 160 с.
11. *Великанов А.А.* Электролиз сульфидных расплавов как метод переработки сырья в цветной металлургии. Электрохимия и расплавы. М.: Наука, 1974. С. 94–99.
12. *Флюсы и шлаки* // *Материалы международного семинара (Никополь, 1974)*. Киев: Наук. думка, 1975. 74 с.
13. *Beneš O., Konings R.J.M.* Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of Fluoride Salts for Nuclear Applications // *J. Fluorine Chem.* 2009. V. 130. № 1. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.014>
14. *Новиков В.М., Слесарев И.С., Алексеев П.Н.* Ядерные реакторы повышенной безопасности. М.: Энергоатомиздат, 1993. 384 с.
15. *Carlson F., Davidson J.H.* Parametric Study of Thermodynamic and Cost Performance of Thermal Energy Storage Coupled with Nuclear Power // *Energy Convers. Manage.* 2021. V. 236. P. 114054. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114054>
16. *Дёмина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Игнатьева Е.О.* Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе  $NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$  // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 6. С. 955–957. <https://doi.org/10.31857/S004445372106008X>
17. *Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Кондратьев И.М., Егорова Е.М.* Теплоаккумулирующая смесь из галогенидов и хроматов натрия // *Теплофизика высоких температур*. 2021. Т. 59. № 1. С. 82–85. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010166>
18. *Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Мусаева П.А., Кондратьев И.М., Егорова Е.М.* Фазовые равновесия в системе  $NaF-NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$  // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 11. С. 1243–1251. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20110159>
19. *Харченко А.В., Гаркушин И.К., Егорова Е.М., Новиков В.А.* Электролит для химического источника тока: Пат. RU 2 768 250. БИ. № 9.
20. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексобразованием // *Изв. Сектора физ.-хим. анализа*. 1952. Т. 21. С. 228–249.
21. *Термические константы веществ*. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
22. *Термические константы веществ*. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
23. *Бурчаков А.В., Дворянова Е.М.* Анализ ряда двухкомпонентных систем  $Li_2CrO_4-M_2CrO_4$  (M=Na, K, Rb, Cs) и экспериментальное исследование системы  $Li_2CrO_4-Rb_2CrO_4$  // *Тез. докл. XXXVII Самарск. обл. студ. науч. конф.* Самара. 2011. С. 189.

24. *Ильясов И.И., Авранов М.Д., Грудянов И.И.* Ликвидус системы LiBr–RbBr // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 1. С. 232–234.
25. *Искандаров К.И., Литвинов Ю.Г., Ильясов И.И.* Тройная система Li,Rb,Cs//Br // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 7. С. 1990–1992.
26. *Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анищенко Б.В.* Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1, 2005. 118 с.
27. *Топшиноева З.Н., Бухалова Г.А., Мирсоянова Н.Н.* Двойная система RbBr–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>// Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 283.
28. *Радищев В.П.* Многокомпонентные системы: Деп. в ВИНТИ АН СССР. 1963. № 1516-63. С. 502.
29. Терминология физико-химического анализа / Под ред. Кузнецова Н.Т. М.: ЛЕНАНД, 2017. 48 с.
30. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорова Е.М., Милов С.Н.* Моделирование фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>,Sr<sup>2+</sup>||Cl<sup>-</sup>,WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 911–920. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21070047>
31. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н., Калинина И.П.* Модель фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>,Sr<sup>2+</sup>||WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // Бултеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 8. С. 103–115.
32. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
33. *Егунов В.П., Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Мощенский Ю.В.* Термический анализ и калориметрия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 457 с.
34. *Wagner M.* Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. East Brunswick: Hanser, 2018. P. 158–161.
35. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
36. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
37. *Kharchenko A.V., Egorova E.M., Garkushin I.K.* Study of Phase Equilibria in the Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbBr Quasi-binary System // XVI Int. conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia RTAC-2020. M. 2020. P. 97.