

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3:543.572.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ В ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li, K}||\text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

© 2019 г. М. О. Шашков¹, *, И. К. Гаркушин¹

¹Самарский государственный технический университет, Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*e-mail: maxwellsim@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.01.2018 г.

После доработки 12.03.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Выявлен фазовый комплекс и изучено химическое взаимодействие в полиэдрах составов пятикомпонентной взаимной системы с участием галогенидов, метаванадатов, молибдатов лития и калия. Определены составы низкоплавких смесей для возможного использования в качестве электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов.

Ключевые слова: физико-химический анализ, химические источники тока, солевые системы, теплоаккумулирующие материалы, политермическое сечение, эвтектика

DOI: 10.1134/S0044457X19020193

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при разработке химических источников тока широко используются системы, содержащие соли щелочных металлов. Ежегодно создаются десятки новых типов таких источников тока, внедряются в производство элементы и аккумуляторы новых электрохимических систем, разрабатываются новые конструкции, совершенствуются источники тока, выпускаемые промышленностью, ведется разработка новых электродных материалов и электролитов, технологий и оборудования для их производства [1, 2].

Расплавы солевых систем находят широкое применение как в индивидуальном виде, так и в смесях, например, в качестве электролитов для химических источников тока, рабочих тел тепловых аккумуляторов, в ядерной энергетике. Области применения солевых расплавов – высокотемпературные теплоносители в процессе химического синтеза, бытовая электроника, аккумуляторы для сотовых телефонов, ноутбуков и других портативных устройств, электромобили, гибридные автомобили, медицинские приборы и т.д.

В данной работе в качестве объекта исследования была выбрана пятикомпонентная взаимная система $\text{Li, K}||\text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования и использованные вещества

Данные по температурам плавления индивидуальных солей, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Li, K}||\text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, взяты из [3, 4].

Экспериментальное исследование серии образцов составов проводили на установке ДТА с верхним подводом термопар [5]. В печь шахтного типа помещали два платиновых микротигля: один с исследуемой навеской, другой – с индифферентным веществом (свежепрокаленным оксидом алюминия марки “ч. д. а.”). Датчиком температуры служила Pt–Pt/Rh (10% Rh)-термопара. Система исследована в интервале температур 300–700°C. Все составы выражены в мол. %, температура – в °C. Массы навесок составляли 0.3 г. Градуировку термопар проводили по температурам плавления и полиморфных превращений безводных неорганических солей [6, 7]. Точность измерения температур составляла ±2.5°C, точность взвешивания на электронных аналитических весах Shimadzu AUX 220 – ±0.0001 г.

Использованные в работе реактивы с содержанием основного вещества не ниже 99.9% имели следующие квалификации: “х. ч.” (LiBr , Li_2CO_3 , V_2O_5 , K_2MoO_4), “ч. д. а.” (LiF , Li_2MoO_4 , KBr , KF) и “ч.” (KVO_3). Контроль чистоты реактивов осуществляли методом РФА на дифрактометре ARL X'TRA и методом ДТА по температурам плавления. Метаванадат лития синтезировали по методике [8].

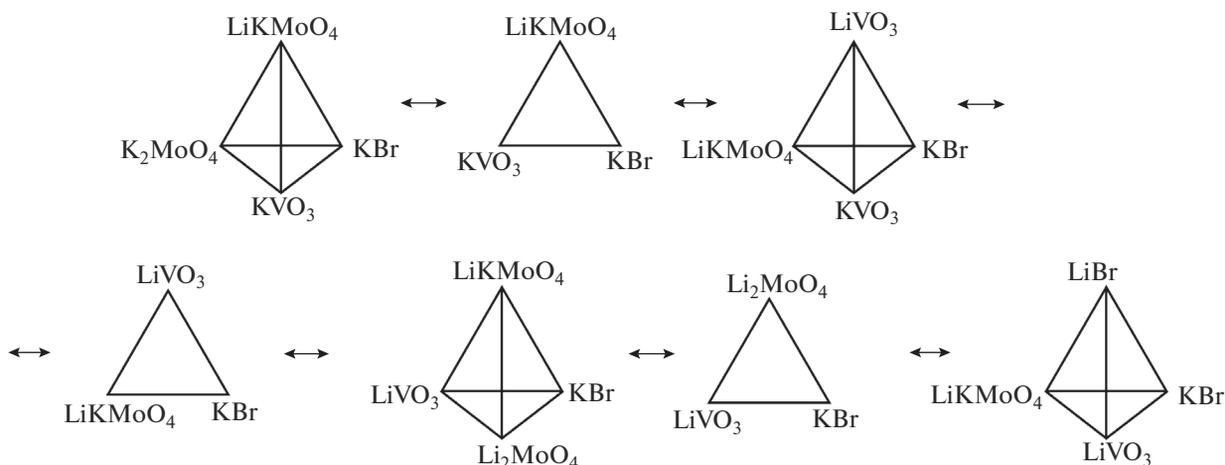


Рис. 1. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||Br,VO₃,MoO₄.

Четырехкомпонентная взаимная система Li,K||Br,VO₃,MoO₄ разбивается тремя стабильными треугольниками на четыре симплекса (рис. 1), все являются стабильными тетраэдрами: KBr–KVO₃–K₂MoO₄–D₁, LiVO₃–KBr–KVO₃–D₁, LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr–D₁ и LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr [9].

Остов составов пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,VO₃,MoO₄ изображается тригональной бипризмой (рис. 2), сформировав которую в единое целое, можно видеть, что четырехкомпонентные системы – это основания, а четырехкомпонентные взаимные системы – это

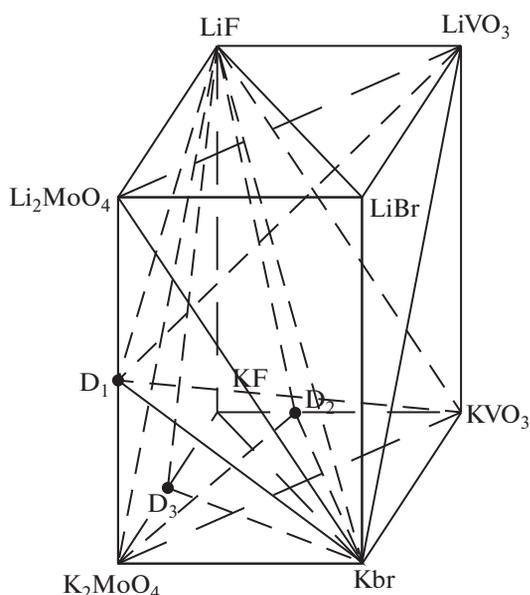
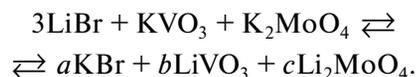


Рис. 2. Остов пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,VO₃,MoO₄.

грани бипризмы. Система Li,K||F,Br,VO₃,MoO₄ состоит из стабильных элементов, которые получены из построенного древа фаз (рис. 3) с учетом данных по двух- и трехкомпонентным системам, приведенным на развертке данной системы (рис. 4). Введем следующие обозначения для этих соединений: D₁ (LiKMoO₄), D₂ (K₃F₂VO₃), D₃ (K₃FMoO₄).

Полученные методом ДТА составы, отвечающие точкам невариантных равновесий, в двойной системе KBr–KVO₃, тройных и квазиройных системах, четырехкомпонентной Li,K||Br,VO₃,MoO₄ и пятикомпонентной Li,K||F,Br,VO₃,MoO₄ взаимных системах приведены в табл. 1.

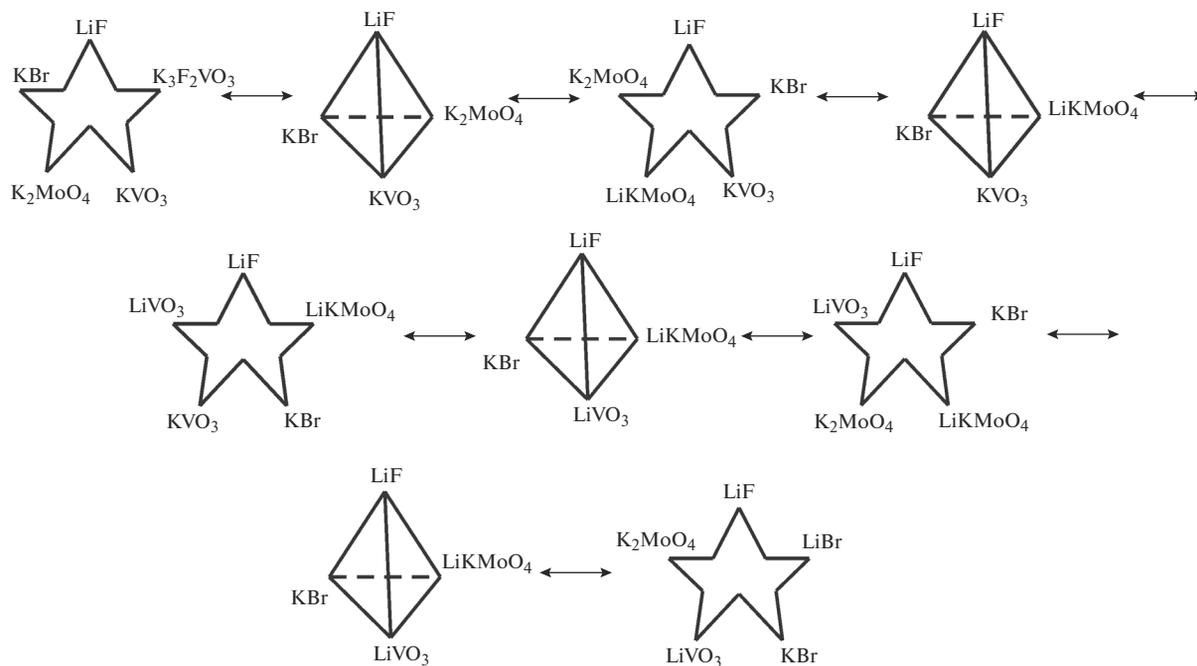
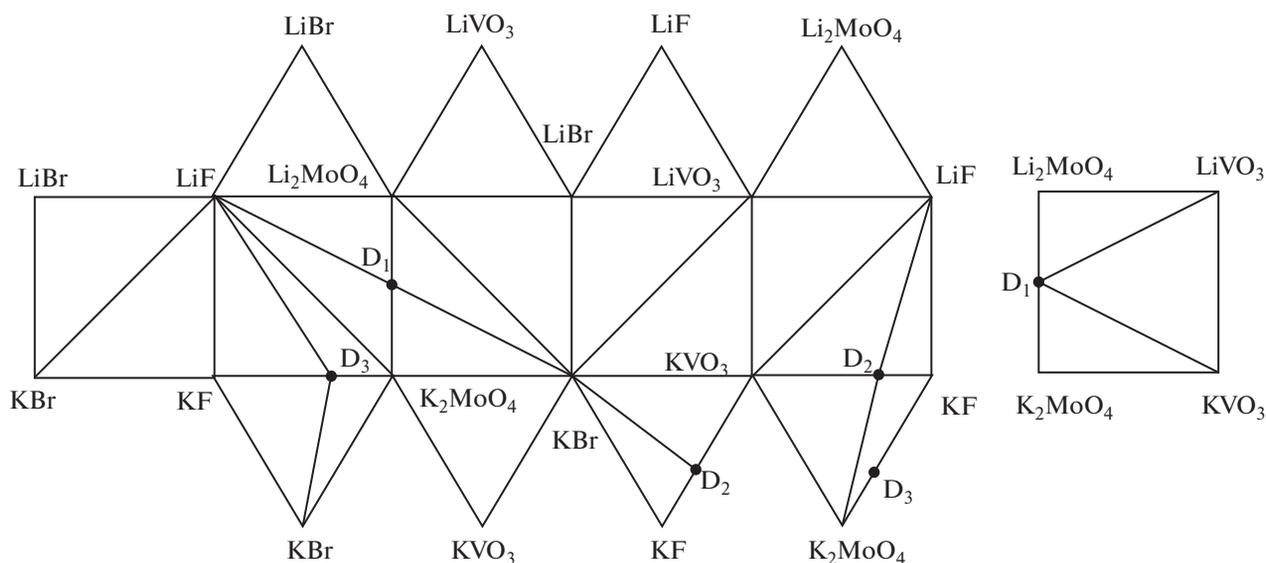
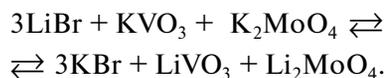
Описание химического взаимодействия проводили методом ионного баланса [10]. Для стабильного треугольника, входящего в четырехкомпонентную взаимную систему Li,K||Br,VO₃,MoO₄, можно записать реакцию:



Составляем уравнения для баланса ионов в левой и правой частях: $\text{Li}^+ = 3 = b + 2c$; $\text{K}^+ = 1 + 2 = 3 = a$; $\text{Br}^- = 3 = a$; $\text{VO}_3^- = 1 = b$; $\text{MoO}_4^{2-} = 1 = c$.

Все коэффициенты в правой части уравнения больше нуля: $a = +3$, $b = +1$, $c = +1$, поэтому данный симплекс реализуется. Прогноз кристаллизующихся по указанной реакции фаз KBr, LiVO₃, Li₂MoO₄ подтвержден методом РФА.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ARLX'TRA в CuK_α-излучении с β-никелевым фильтром. Режим съемки стандарта: напряжение на трубке 20 кВ, ток рентгеновской трубки 20 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через $\theta = 1^\circ$. На рис. 5 представлена дифрактограмма продуктов реакции

Рис. 3. Древо фаз системы Li, K||F, Br, VO₃, MoO₄.Рис. 4. Развертка граневых элементов пятикомпонентной взаимной системы Li, K||F, Br, VO₃, MoO₄.

Определение эвтектического состава приведено на примере стабильного пентатопа LiF–LiVO₃–KBr–KVO₃–LiKMoO₄. Данные по двух- и трехкомпонентным системам нанесены на развертку граневых элементов стабильного пентатопа LiF–LiVO₃–KBr–KVO₃–LiKMoO₄ (рис. 6). Как видно из рисунка, тройные и четырехкомпо-

нентные системы характеризуются эвтектическим типом плавления. Это позволяет предположить, что в пятикомпонентной системе также будет присутствовать эвтектическая точка. Исходя из расположения точек невариантного равновесия в системах низшей мерности, можно предположить малую растворимость тугоплавкого фторида лития. На основании этого для исследования выбрано направление на эвтектику LiF–E[□], где E[□] – самая низкоплавкая четверная эвтекти-

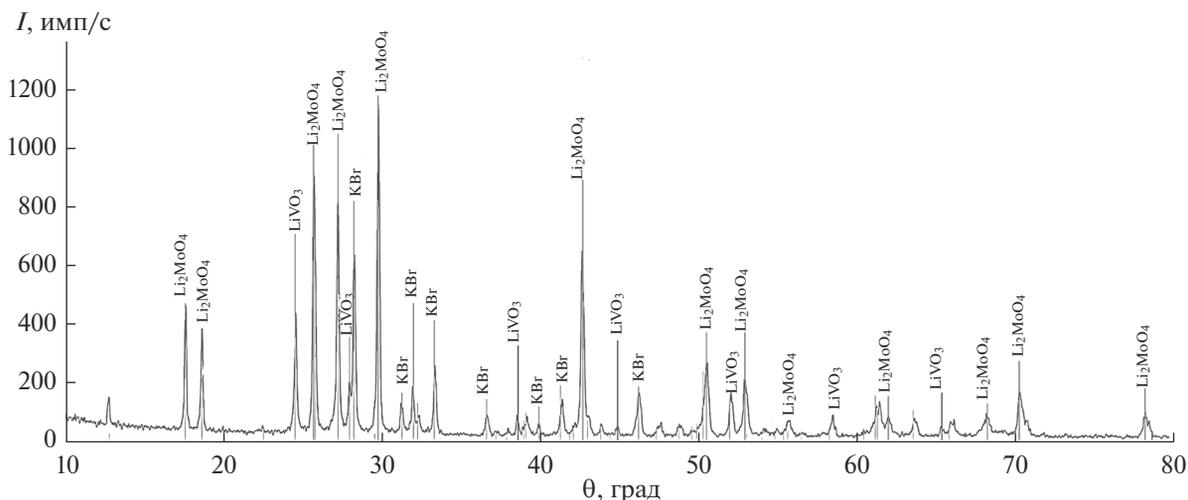


Рис. 5. Дифрактограмма продуктов реакции $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons 3\text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$.

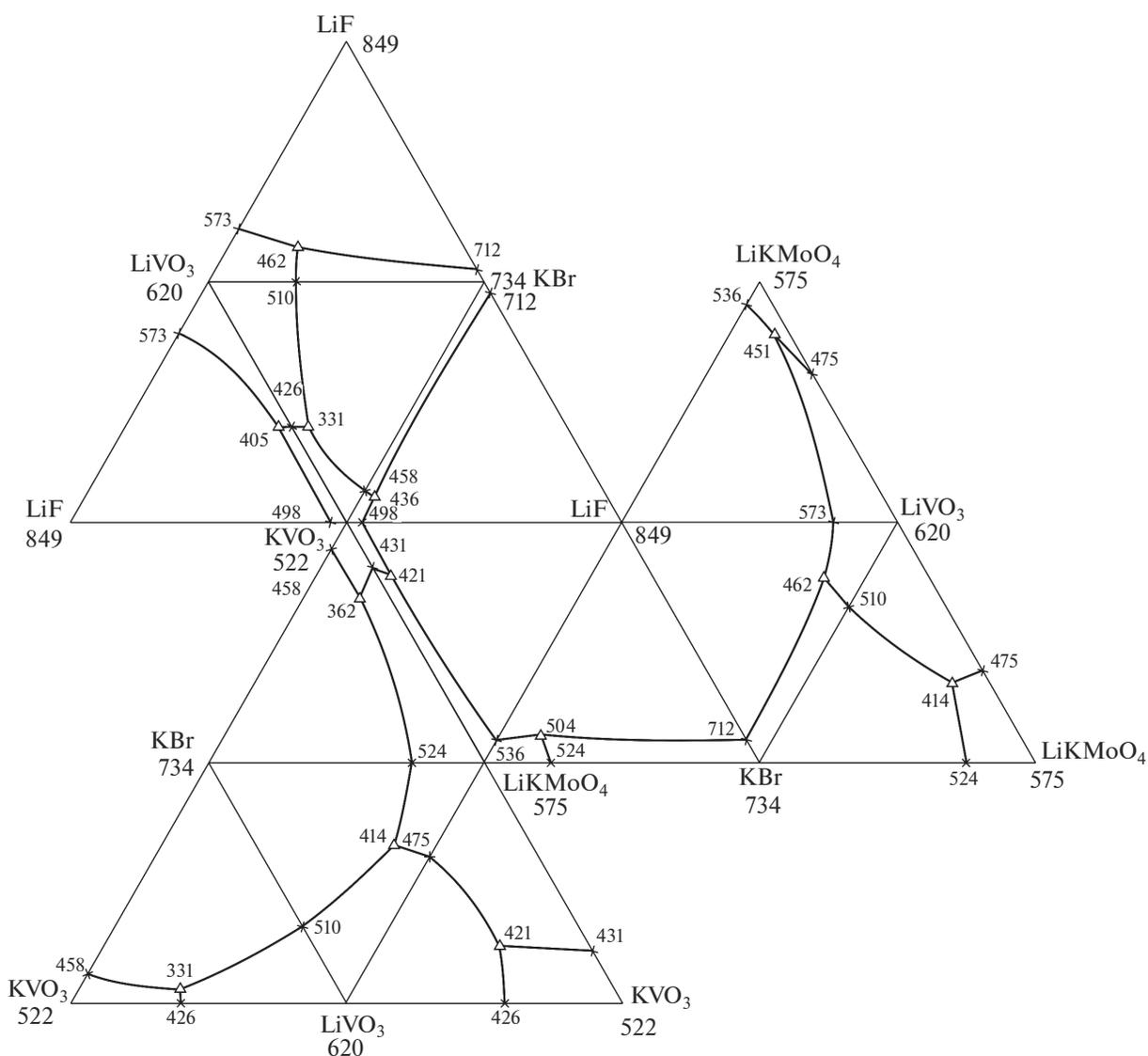


Рис. 6. Развертка граневых элементов стабильного пентагопа $\text{LiF}-\text{LiVO}_3-\text{KBr}-\text{KVO}_3-\text{LiKMoO}_4$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{K}|\text{F}, \text{Br}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$.

Таблица 1. Температуры плавления и составы сплавов, отвечающие точкам невариантных равновесий

Система	Содержание компонентов, мол. %					$t_{пл}$, °C
	1	2	3	4	5	
KBr–KVO ₃	12	88	–	–	–	458
KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	12.8	84.7	2.5	–	–	430
KBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄	21.0	61.2	17.8	–	–	440
KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	8.3	71.6	20.2	–	–	362
KBr–LiVO ₃ –LiKMoO ₄	14	34.4	51.6	–	–	414
KBr–K ₂ MoO ₄ –K ₃ F ₂ VO ₃	47	17.7	35.3	–	–	522
KF–KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	5.1	75.0	17.9	2.0	–	425
KBr–LiBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄	36.9	56.7	1.5	4.9	–	321
LiVO ₃ –KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	11.3	18.0	57.0	13.7	–	318
KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄ –LiKMoO ₄	12.1	67.1	3.3	17.5	–	360
LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr–LiKMoO ₄	24.2	10.4	13.5	51.9	–	407
LiF–KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	7.2	16.8	66.5	9.5	–	419
LiF–KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	6.0	11.4	57.0	25.6	–	358
LiF–LiVO ₃ –KBr–LiKMoO ₄	7.0	32.0	12.3	47.7	–	410
LiF–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr	8.0	63.8	3.7	24.5	–	437
LiF–KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄ –K ₂ MoO ₄	6.0	11.3	56.7	25.5	0.5	357
LiF–LiVO ₃ –KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	2.0	11.1	17.6	55.9	13.4	302
LiF–LiVO ₃ –KBr–Li ₂ MoO ₄ –LiKMoO ₄	3.5	23.4	13.0	10.0	50.1	400
LiF–LiBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr	1.6	55.8	1.5	4.8	36.3	310

ка. При постепенном добавлении фторида лития к составу низкоплавкой эвтектики определены температура плавления и состав пятерной эвтектики с температурой плавления 302°C. При исследовании разреза эвтектической кристаллизация компонентов на всех термограммах фиксировалась ровной площадкой на температурной кривой с постоянной температурой 302°C. При добавлении LiF на термограмме отмечен один симметричный пик, соответствующий невариантному превращению: $ж + LiF + KBr + KVO_3 + LiVO_3 + \alpha\text{-}K_2MoO_4$. Помимо стабильного пентатопа подробное изучение систем, входящих в объект исследования, изложено в работах [9, 11–15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пятикомпонентная взаимная система из солей лития и калия была выбрана для исследования потому, что в элементах ограничения данной многокомпонентной системы ранее не были исследованы тройные и четырехкомпонентные системы. Кроме того, системы из солей лития и калия доступны и имеют достаточно низкие температуры плавления.

Все элементы низшей мерности, входящие в состав пятикомпонентной взаимной системы Li, K|F, Br, VO₃, MoO₄, характеризуются эвтектическим типом плавления. В двойных системах Li₂MoO₄–K₂MoO₄, KF–KVO₃ и KF–K₂MoO₄ образуются два соединения конгруэнтного плавления (D₁, D₃) и одно соединение инконгруэнтного плавления (D₂), что усложняет фазовый комплекс исследуемой системы.

Четырехкомпонентная взаимная система Li, K|Br, VO₃, MoO₄ имеет линейное древо фаз (рис. 1) и содержит 7 стабильных элементов, в том числе четыре тетраэдра и три стабильных секущих треугольника. Древо фаз пятикомпонентной системы Li, K|F, Br, VO₃, MoO₄ линейное (рис. 3), включает в себя пять стабильных пентатопов, соединенных четырьмя стабильными секущими тетраэдрами.

В табл. 1. приведены эвтектические составы изученных в работе систем. Из исследованных систем выбраны достаточно перспективные составы для использования их в качестве электролитов для химических источников тока или теплоаккумулирующих материалов. Составы для стабильного треугольника KBr–LiVO₃–LiKMoO₄

и стабильного тетраэдра $\text{KBr}-\text{KVO}_3-\text{K}_2\text{MoO}_4-\text{LiKMoO}_4$ запатентованы [16, 17].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета, проект № 4.5534.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Протасов Е.Н., Строчков М.И., Галкин С.А. и др.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Материалы IV междунар. конф., 21–23 июля 1999 г. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1999. С. 103.
2. *Кромптон Т.* Первичные источники тока. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 328 с.
3. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 443 с.
5. *Трунин А.С., Космынин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. ВИНТИ 12.04.77ю № 1372-77.
6. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
7. Термические константы веществ. База данных. М.: Ин-т теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН. URL. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>.
8. *Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я.* Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
9. *Шашков М.О.* XXIV Менделеевск. конф. молодых ученых. Волгоград: Изд-во ВолГТУ, 2014. С. 37.
10. *Крестов Г.А.* Теоретические основы неорганической химии. М.: Высш. школа, 1982. 296 с.
11. *Frolov E.I., Shashkov M.O., Garkushin I.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 3. P. 268.
12. *Frolov E.I., Shashkov M.O., Garkushin I.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 342.
13. *Frolov E.I., Shashkov M.O., Garkushin I.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 364.
14. *Frolov E.I., Shashkov M.O., Garkushin I.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 5. P. 645.
15. *Shashkov M.O., Frolov E.I., Garkushin I.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 605.
16. *Фролов Е.И., Шашков М.О., Гаркушин И.К.* Пат. RU 2555369 С1, МПК H01 M 8/14, С 09 К 5/06. Расплавляемый электролит для химического источника тока. № 2013159332/04. Заявл. 30.12.2013; опубл. 10.07.2015. Бюл. изобр. № 19. 4 с.
17. *Фролов Е.И., Шашков М.О., Гаркушин И.К.* Пат. RU 2612721 С2, МПК С09К 5/06. Расплавляемый электролит для химического источника тока. Заявл. 22.06.2015; опубл. 13.03.2017. Бюл. изобр. № 8. 4 с.