

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ПЕНТАТОПЕ $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li,K}||\text{Cl,Br,MoO}_4$

© 2013 М. А. Демина, Е. М. Бехтерева, И. К. Гаркушин

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

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

**Аннотация.** Методом дифференциального термического анализа исследован стабильный пентатоп  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K}||\text{Cl,Br,MoO}_4$ , разграничены объемы кристаллизующихся фаз.

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ (ДТА),  $T$ - $x$ -диаграмма, фазовые равновесия, непрерывные ряды твердых растворов.

### ВВЕДЕНИЕ

Солевые расплавы на основе галогенидов и молибдатов  $s^1$ -элементов обладают многими ценными свойствами, такими как высокая электропроводность, термическая стойкость, возможность растворения солей для электролитического выделения металлов из расплавов в очень широком температурном диапазоне. Поэтому составы на их основе широко используются в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ), рабочих тел тепловых аккумуляторов, сред для выращивания монокристаллов [1]. Подбор необходимых свойств, которыми должны обладать материалы функционального назначения, невозможен без подробного изучения  $T$ - $x$ -диаграмм систем, что обуславливает актуальность данной работы.

Целью работы является исследование фазовых равновесных состояний в стабильном пентатопе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K}||\text{Cl,Br,MoO}_4$ .

### ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования выбран стабильный пентатоп  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K}||\text{Cl,Br,MoO}_4$ . На рис. 1 представлена развертка пятивершинника  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ , элементами ограничения которого являются восемь двухкомпонентных систем, четыре трехкомпонентные и одна трехкомпонентная взаимная система. Данные по двухкомпонентным системам взяты из:  $\text{LiCl} - \text{LiBr}$ ,

$\text{KCl} - \text{KBr}$  [2];  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$  — [3];  $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$  — [4];  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ ,  $\text{LiCl} - \text{KBr}$  — [6]; квазибинарные системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl}$  [5] и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$  (исследована авторами ранее) являются стабильными диагоналями трехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li,K}||\text{Cl,MoO}_4$  и  $\text{Li,K}||\text{Br,MoO}_4$  соответственно.

В трехкомпонентной системе  $\text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$  по данным литературы [7] присутствуют два поля кристаллизации: поле молибдата лития и поле твердых растворов  $\text{LiCl}_{1-x}\text{Br}_x$  с минимумом. В стабильном треугольнике  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$  авторами ранее установлено наличие двух полей кристаллизации: поле молибдата лития и поле твердых растворов  $\text{KCl}_{1-y}\text{Br}_y$ . Системы  $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$  (исследована авторами ранее) и  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl}$  [5] являются стабильными треугольниками трехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li,K}||\text{Br,MoO}_4$  и  $\text{Li,K}||\text{Cl,MoO}_4$  соответственно, в них определены тройные эвтектики. В трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li,K}||\text{Cl,Br}$  образуются непрерывные ряды твердых растворов (НРТР) [8].

Изучение стабильного пентатопа  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K}||\text{Cl,Br,MoO}_4$  проведено методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ДТА в стандартном исполнении [9]. Используемые в исследовании реактивы квалификаций «хч» ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ), «чда» ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ) и «ч» ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) были предварительно обезвожены прокаливанием, а затем галогениды лития и калия переплавлены. Температуры плавления индивиду-

альных солей соответствовали справочным данным [10—11]. Все составы выражены в % экв.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Анализ элементов ограничения стабильного пятивершинника  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K||Cl,Br,MoO}_4$  позволил предположить наличие в нем трех объемов кристаллизации: молибдата лития, твердых растворов на основе бромида и хлорида лития и твердых растворов на основе бромида и хлорида калия. В соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [12] выбрано политермическое сечение  $k[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%; \text{KBr} - 23\%]-n[\text{LiBr} - 23\%; \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%]-r[\text{LiCl} - 23\%; \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%]-q[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%; \text{KCl} - 23\%]$  в объеме кристаллизации чистого компонента — молибдата лития (рис. 2). В сечении  $knrq$  экспериментально

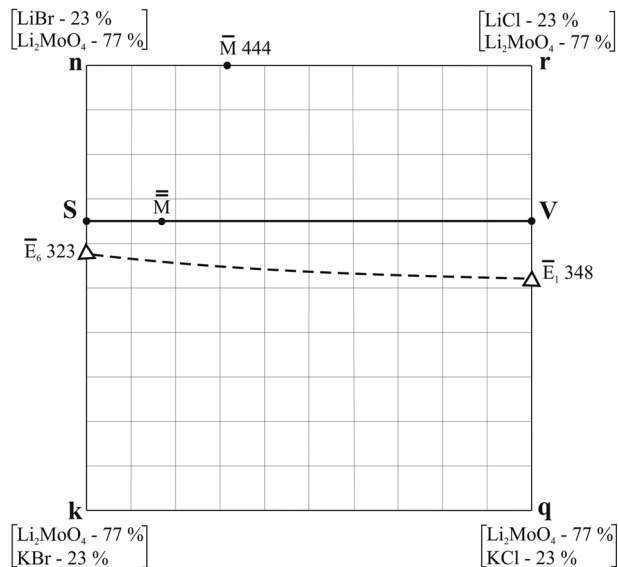


Рис. 2. Политермическое сечение  $knrq$  стабильного элемента  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl-LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

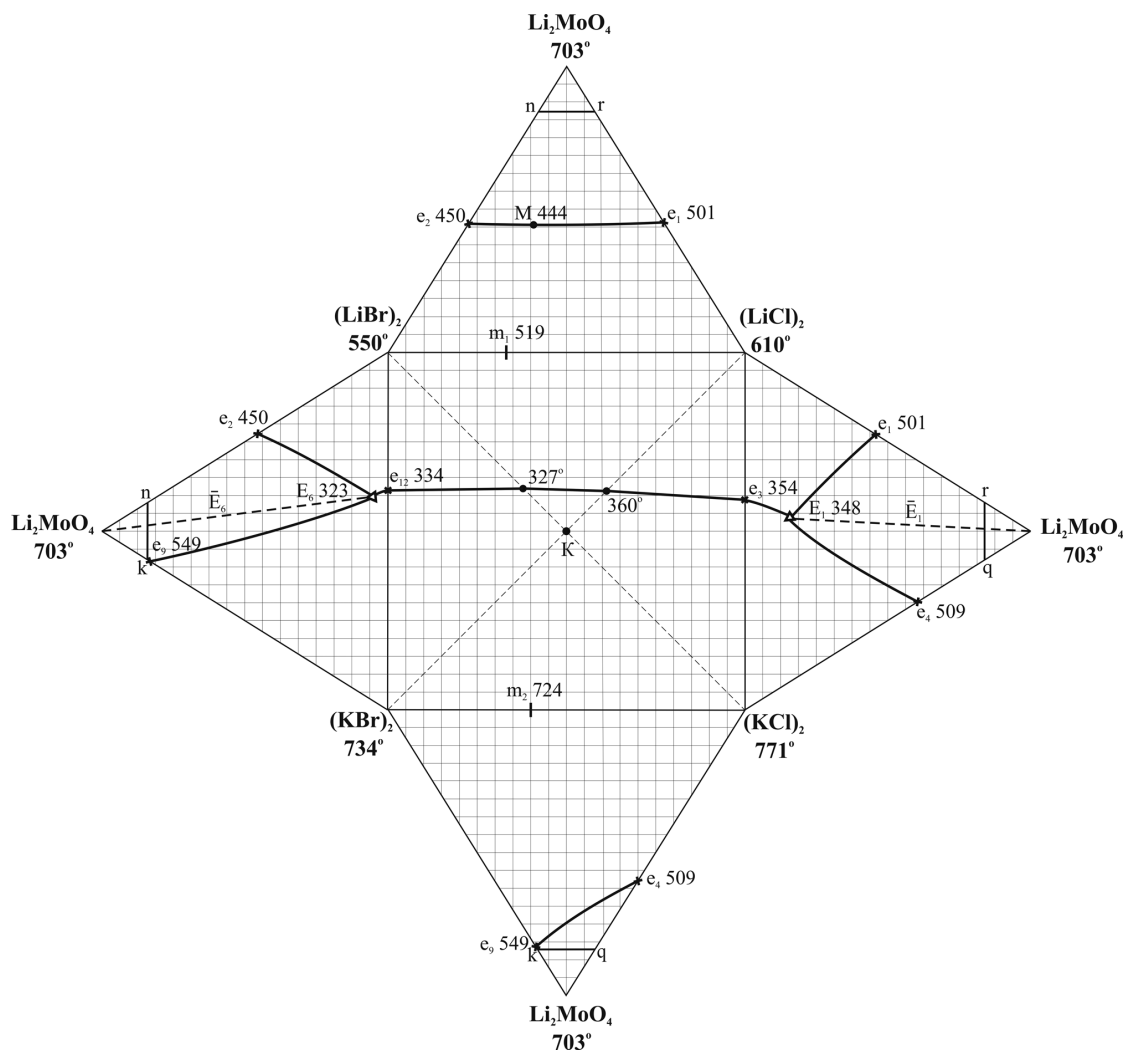


Рис. 1. Развертка граневых элементов пентагона  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K||Cl,Br,MoO}_4$

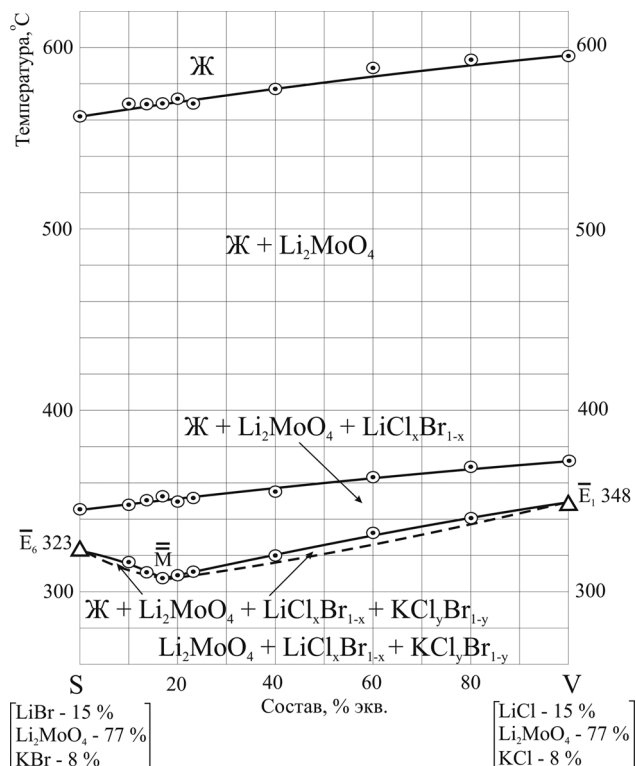


Рис. 3. *T-x*-диаграмма политермического разреза *S-V* стабильного элемента  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

исследован политермический разрез *S* [ $\text{LiBr} - 15\%$ ;  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%$ ;  $\text{KBr} - 8\%$ ] — *V* [ $\text{LiCl} - 15\%$ ;  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%$ ;  $\text{KCl} - 8\%$ ], *T-x*-диаграмма которого представлена на рис. 3. В результате изучения данного разреза определено направление на проекцию минимума и его температура плавления в стабильном элементе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате экспериментального исследования построен эскиз объемов кристаллизации стабильного пентавершинника  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ , представленный на рис. 4. В пентагопе подтверждено наличие трех объемов кристаллизации: молибдата лития, твердых растворов на основе хлорида и бромида лития, а также твердых растворов на основе хлорида и бромида калия. Температура минимума на кривой моновариантных равновесий, отвечающей совместной кристаллизации трех фаз пентагопа, составила  $308^\circ\text{C}$ , точное содержание компонентов не определялось. Фазовые равновесия, установленные в системе, приведены в табл.

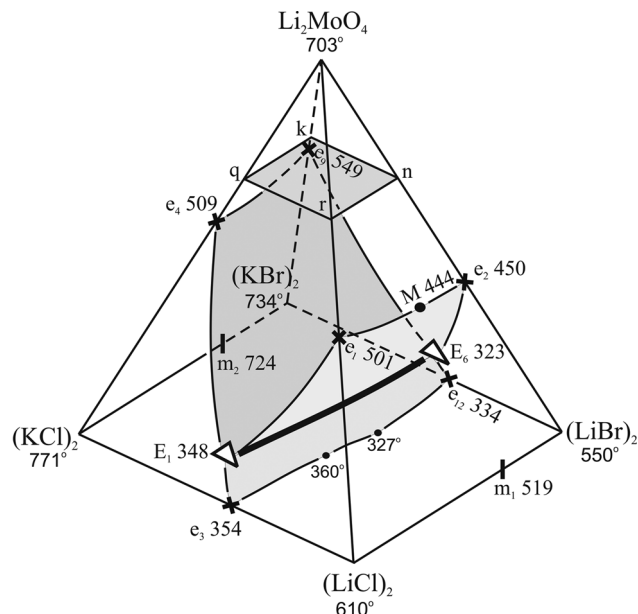


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации стабильного элемента  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

Работа проведена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009—2013 гг.».

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: «Металлургия», 1979. 204 с.
- Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С. и др. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.
- Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. Фазовые равновесия в системах с участием солей лития. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 121 с.
- Сорокина Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 11. С. 1908—1912.
- Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: «Металлургия», 1977. 304 с.
- Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 7. С. 1220—1223.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: «Химия», 1977. 392 с.

**Таблица.** Фазовые равновесия в стабильном пентатопе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

| Элементы диаграммы   | Фазовые равновесия   |
|--|--|
| объемы:  | тривариантные:   |
| $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{e}_4\text{E}_1\text{e}_2\text{E}_6\text{e}_9\text{Li}_2\text{MoO}_4$ | $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$  |
| $\text{KCl}\text{e}_3\text{e}_{12}\text{E}_6\text{E}_1\text{e}_4\text{e}_9\text{KBrKCl}$           | $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$  |
| $\text{LiCl}\text{e}_3\text{e}_{12}\text{E}_6\text{E}_1\text{e}_2\text{LiBrLiCl}$                  | $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$   |
| поверхности:   | дивариантные:  |
| $\text{e}_4\text{E}_1\text{E}_6\text{e}_9\text{e}_4$   | $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$                                |
| $\text{e}_1\text{E}_1\text{E}_6\text{e}_2\text{e}_1$   | $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$                               |
| $\text{e}_3\text{E}_1\text{E}_6\text{e}_{12}\text{e}_3$  | $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$                           |
| линии:   | моновариантные:  |
| $\text{E}_1\text{E}_6$   | $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$ |

9. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.

10. Термические константы веществ. Справочник / под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч 1. 300 с.

11. Термические константы веществ. Справочник /

Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.

12. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Деп. ВИНТИ. Куйбышев, 1977. № 1372—77.

*Демина Мария Александровна* — аспирант химико-технологического факультета кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: masha.demina2010@yandex.ru

*Бехтерева Екатерина Михайловна* — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

*Гаркушин Иван Кириллович* — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

*Dyomina Marya A.* — the post-graduate student, chair of the Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: masha.demina2010@yandex.ru

*Behтерева Ekaterina M.* — PhD (Chem.), associate professor of chair of the Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

*Garkushin Ivan C.* — grand PhD (Chem.), professor, managing of chair of the Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru