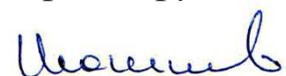


На правах рукописи



Шашков Максим Олегович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В
ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ
СИСТЕМЕ Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2018

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гаркушин Иван Кириллович

Официальные оппоненты: **Ильин Константин Кузьмич**
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры общей и неорганической химии.

Кудряшова Ольга Станиславовна
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», главный научный сотрудник Естественнонаучного института.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «25» сентября 2018 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс: (846) 3322122; email: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.217.05
кандидат химических наук



Ивлева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования обусловлена тем что, нарастающий спрос на недорогие возобновляемые источники электрической энергии и сложившаяся озабоченность в связи с проблемами охраны окружающей среды побуждает ученых к поиску новых видов источников энергии. Поиск экологически чистых и экономически выгодных аккумулирующих материалов и расплавленных электролитов для химических источников тока (ХИТ) является актуальным. Целое множество техногенных производств и продукции включает использование сплавов на основе галогенидных солей щелочных и щелочноземельных металлов, и в особенности литиевых и калиевых солей. Сферы их применения различны – домашняя техника, источники питания для мобильной техники и других портативных гаджетов, космические агрегаты, медицинская техника, электромобили, автомобили с гибридным приводом, транспортные средства, используемые в промышленности, лифты, подъемные краны, лодки и т.д. Кроме указанных областей солевые расплавы используют в топливных элементах, позволяющих преобразовывать энергию химических реакций в электроэнергию, а также в химических источниках тока с рабочей температурой 300-600°C, в которых они играют роль электролитов и теплоаккумулирующих веществ.

В настоящий момент многокомпонентные солевые композиции в различных областях применения создаются и изучаются на основе графического отображения фазового состояния на плоскости в различных осях координат (диаграмм плавкости, фазовых диаграмм). Фазовые диаграммы несут в себе большой объем информации, извлечение которой возможно, применяя комбинацию теоретических, геометрических, аналитических, термодинамических методов и результатов последующих экспериментальных исследований.

Большую заинтересованность представляет фундаментальная направленность изучения литиевых и калиевых композиций, имеющих в своем составе галогениды, метаванадаты и молибдаты с целью поиска функциональных материалов на основе солевых сплавов, состоящих из большого числа компонентов, для химических источников тока, а также для пополнения базы данных в качестве справочной информации.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета (проект № 4.5534.2017/8.9; НИР № 503/17).

Цель работы – изучение фазовых равновесий и химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе с участием фторидов, бромидов, метаванадатов, молибдатов лития и калия.

Задачами данной работы являлись:

- определить симплексы в четырёхкомпонентной взаимной $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и пятикомпонентной взаимной $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ системах, построить и подтвердить экспериментально деревья фаз;
- описать химическое взаимодействие в данных системах;
- описать верхний и нижний пределы температур плавления составов с числом компонентов от одного до пяти в эвтектиках исследуемых систем;
- спрогнозировать фазы и температуры плавления эвтектических смесей в стабильных треугольниках, стабильных тетраэдрах и пентатопах на основе деревьев фаз взаимных систем и аналитического описания;
- исследовать стабильные треугольники, тетраэдры пентатопы;
- определить составы для возможного практического применения.

Научная новизна. Определено число стабильных ячеек в системах $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Проведено описание химического взаимодействия в этих системах. Дополнена информация по двухкомпонентной системе KBr-KVO_3 . Экспериментально определены точки неинвариантных равновесий в трехкомпонентной $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ и четырехкомпонентной $\text{KF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ системах. Определены фазовые равновесия в стабильных тетраэдрах $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$, $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ и пентатопах.

Практическая значимость. В диссертационной работе впервые установлены фазовые соотношения и описано химическое взаимодействие в системах $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, подтвержденные методами ДТА и РФА. Получены экспериментальные данные по координатам трех-, четырех-, пятикомпонентных эвтектик. Определены энтальпии плавления сплавов эвтектических составов. Полученную информацию по фазовым равновесным состояниям изученных систем можно включить в справочный материал для пополнения баз данных. Составы, обладающие оптимальными характеристиками для электролитов ХИТ, запатентованы.

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач на основе анализа литературы, проведении планирования, организации и экспериментальных исследований на базе Самарского государственного

технического университета. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводилось с участием соавторов с определяющим вкладом диссертанта. Общая постановка цели и задач диссертационного исследования проведены совместно с научным руководителем. Шашковым М.О. получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- для смеси солей, образованных фторидами, бромидами, метаванадатами, молибдатами лития и калия, на основе остова составов (модели системы), составлены матрицы смежности, информация по ним позволила смоделировать структуру древ фаз систем $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, которые позволили сделать прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах систем. Древа фаз в обоих случаях имеют линейный характер. Их строение подтверждено экспериментальными данными РФА и ДТА;
- составлены уравнения брутто-реакций, состоящие из 3-6 исходных веществ для четырехкомпонентной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и из 4-8 веществ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ соответственно;
- определено, в каком диапазоне будут находиться границы температур плавления эвтектических смесей с числом компонентов от 1 до 5, а также проведено прогнозирование температур плавления в стабильных треугольниках, стабильных тетраэдрах и пентатопах на основе древ фаз взаимных систем;
- определены составы и температуры плавления 18 эвтектических смесей. Также установлено, что все элементы низшей мерности, входящие в составы исследуемых систем, характеризуются эвтектическим типом плавления;
- определены удельные энтальпии плавления некоторых эвтектических сплавов. Самой низкой энтальпией плавления из изученных обладает эвтектический состав секущего треугольника $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (4.83 кДж/моль), самое высокое значение - эвтектический состав пентатопа $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (24.41 кДж/моль). Два эвтектических состава, на основе систем $\text{KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$ можно использовать в качестве расплавленных электролитов в среднетемпературных химических источниках тока.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- разбиение объектов исследования на симплексы, формирование древ фаз и информация по фазовым комплексам изучаемых солевых систем;

- описание взаимодействия различного числа исходных солей и определение стабильных элементов, в которых оказываются смеси после их расплавления и кристаллизации;
- результаты экспериментального исследования трехкомпонентной $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$ и четырехкомпонентной $KF-KBr-KVO_3-K_2MoO_4$ систем; трех стабильных треугольников, восьми тетраэдров и четырех пентатопов;
- данные по температурам плавления и составам эвтектических смесей, исследованных в работе.

Достоверность полученных данных. Результаты выполненных исследований были получены с использованием сертифицированного и поверенного оборудования УКП СамГТУ для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных.

Апробация работы. Полученная информация по диссертационной работе представлялась на следующих конференциях: XXXIX, XL, XXXVII Самарской областной студенческой научной конференции (Самара, 2011, 2013, 2014 гг.); II Всероссийской молодежной научной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2014 г.); XXIV Менделеевской конференции молодых ученых: (Волгоград, 2014 г.); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014 г.); XXVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения акад. Н.Н. Семенова (Екатеринбург, 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 статей (в журналах из перечня ВАК), 12 тезисов и материалов докладов, получено 2 патента на изобретения.

Объем и структура работы. Диссертация включает введение, четыре главы: аналитический обзор, теоретическую часть, экспериментальную часть, обсуждение результатов; заключение и список литературы из 139 наименований. Диссертационная работа изложена на 177 страницах машинописного текста, включая 26 таблиц и 139 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе произведен анализ отраслей, в которых нашли применение расплавы на основе ионных жидкостей и других солевых композиций. Кратко изложены методики исследования многокомпонентных систем, такие как расчетные, расчетно-экспериментальные и экспериментальные. Приведены физико-химические характеристики простых

веществ. Приводится краткий анализ изученных систем, входящих в исследуемый комплекс – пятикомпонентную взаимную систему Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄.

Во второй главе проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной Li, K || Br, VO₃, MoO₄ и пятикомпонентной взаимной Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄ систем с использованием теории графов. Построены древа фаз. Химическое взаимодействие описано методом ионного баланса. Произведено аналитическое описание и построение графических зависимостей температур плавления от одного компонента до пятикомпонентных эвтектик, которые наглядно демонстрируют изменение искомого свойства и позволяют прогнозировать физико-химические свойства эвтектик неизученных n-компонентных систем по данным от одного до (n-1) компонентов.

Физико-химическое взаимодействие в четырехкомпонентной взаимной системе Li, K || Br, VO₃, MoO₄. На рисунке 1 изображена тригональная призма составов и развертка ее граневых элементов системы Li, K || Br, VO₃, MoO₄. Используя данные рисунка 1, можно записать матрицу смежности (таблица 1), на основе которой составлено логическое выражение:

$$(x_5+x_1)(x_5+x_3)(x_6+x_1)(x_6+x_2)(x_6+x_3)(x_7+x_1) = x_1x_2x_3 + x_1x_3x_6 + x_1x_5x_6 + x_5x_6x_7$$

Упрощая выражение получаем:

$$(x_1+x_5x_6x_7)(x_2+x_6)(x_3+x_5x_6) \tag{1}$$

После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов: {1. $x_1x_2x_3$; 2. $x_1x_3x_6$; 3. $x_1x_5x_6$; 4. $x_5x_6x_7$ } (2)

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов получим набор стабильных ячеек (тетраэдров) и отвечающие им соли:

I. $x_4x_5x_6x_7$ (KBr–KVO₃–K₂MoO₄–D₁); II. $x_2x_4x_5x_7$ (LiVO₃–KBr–KVO₃–D₁); III. $x_2x_3x_4x_7$ (LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr–D₁); IV. $x_1x_2x_3x_4$ (LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr).

Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах возможен на основе древа фаз (рисунок 2). Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущие элементы (стабильные треугольники): KBr–KVO₃–D₁, LiVO₃–KBr–D₁ и LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr. Система Li, K || Br, VO₃, MoO₄ разбивается тремя стабильными треугольниками на четыре симплекса, четыре стабильных тетраэдра: KBr–KVO₃–K₂MoO₄–D₁, LiVO₃–KBr–KVO₃–D₁, LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr–D₁ и LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr. Во всех стабильных секущих треугольниках прогнозируется по три кристаллизующихся фазы, в стабильных тетраэдрах прогнозируется по четыре кристаллизующихся фазы,

соответствующие исходным солям и соединению LiKMoO_4 , которые образуют тетраэдры.

Описание химического взаимодействия было проведено методом ионного баланса. Данным методом для любого состава взаимной МКС можно вывести брутто-реакцию и набор элементарных реакций, осуществляя перебор всех симплексов, полученных в результате разбиения, пока в одном из них не произойдет уравнивание коэффициентов левой и правой частях химической реакции.

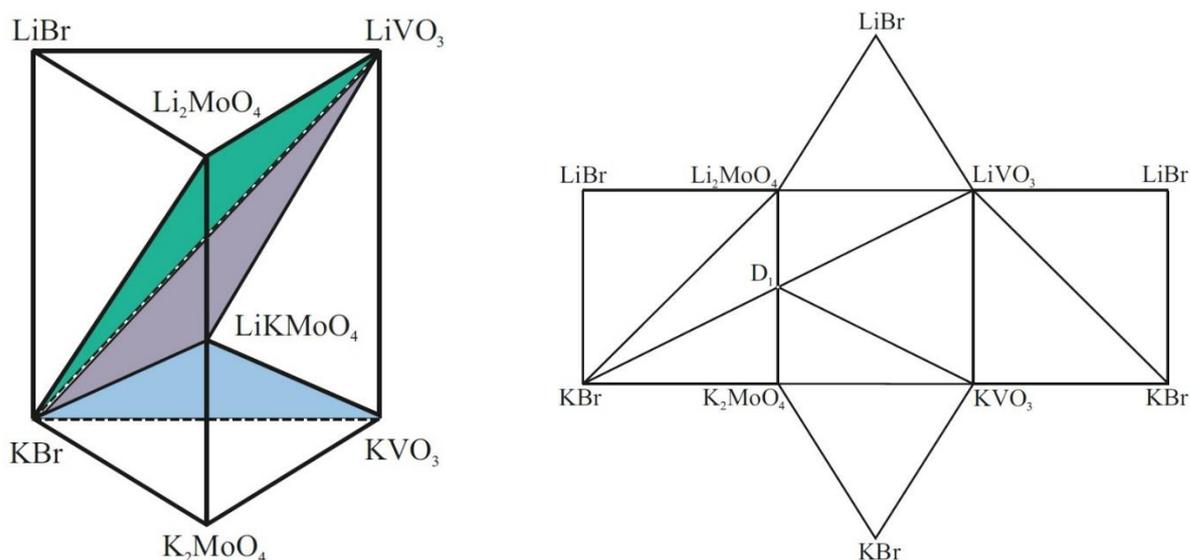


Рисунок 1 - Призма составов и развертка призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Таблица 1 - Матрица смежности системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

	Индексы	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
LiBr	X_1	1						
LiVO ₃	X_2	1	1					
Li ₂ MoO ₄	X_3	1	1	1				
KBr	X_4	1	1	1	1			
KVO ₃	X_5	0	1	0	1	1		
K ₂ MoO ₄	X_6	0	0	0	1	1	1	
LiKMoO ₄ (D_1)	X_7	0	1	1	1	1	1	1

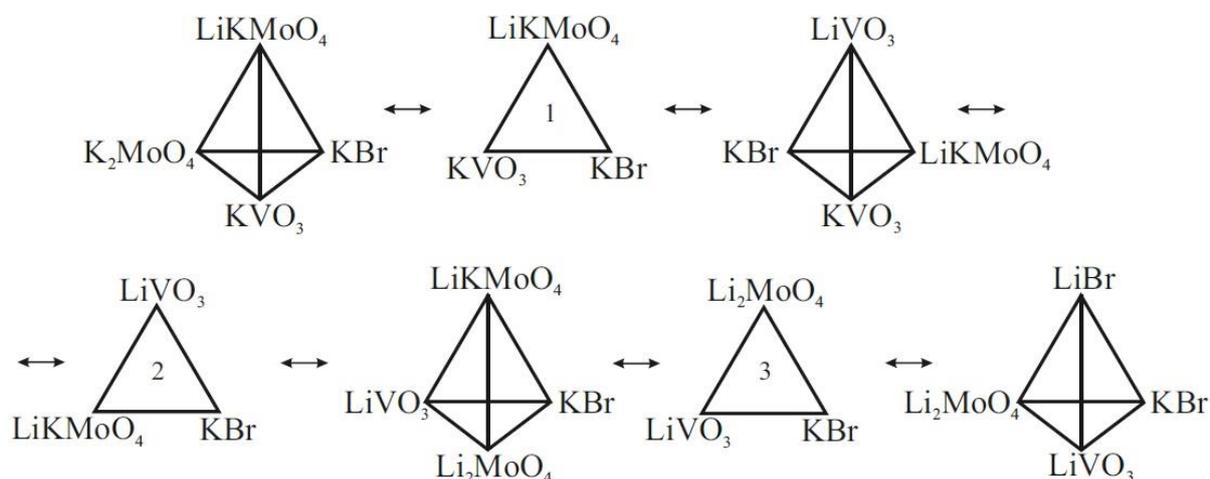


Рисунок 2 - Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Пример. Используем для примера набор, включающий *три* исходных вещества $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4$. Для каждого стабильного элемента определим, в каком из них находятся продукты их взаимодействия.



Из условной записи химической реакции видно, что треугольник (1) не является тем стабильным симплексом, в котором будут находиться продукты реакции. Можно записать также уравнения для баланса ионов в левой и правой частях: $c = \text{Li}^+ = 3$; $a + b + c = \text{K}^+ = 3$; $a = \text{Br}^- = 3$.

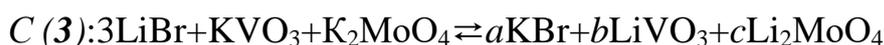
$a=+3$, $b=-3$, $c=+3$, $b<0$, т. к. $b<0$ данный симплекс не может быть реализован.



Составляем уравнения для баланса ионов в левой и правой частях:

$$b + c = \text{Li}^+ = 3; a + c = \text{K}^+ = 3; a = \text{Br}^- = 3.$$

$a=+3$, $b=+3$, $c=0$. Т. к. $c=0$ из этого можно сделать вывод, что данная реакция для *треугольника* (2) не реализуется.

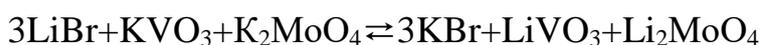


Составляем уравнения для баланса ионов в левой и правой частях:

$$b + 2c = \text{Li}^+ = 3; a = \text{K}^+ = 3; a = \text{Br}^- = 3; b = \text{VO}_3^- = 1; c = \text{MoO}_4^{2-} = 1.$$

$a=+3$, $b=+1$, $c=+1$. Целочисленные коэффициенты в правой части уравнения, свидетельствуют о том, что реализуется симплекс $\text{KBr}-\text{LiVO}_3-\text{Li}_2\text{MoO}_4$. Прогноз кристаллизующихся фаз по исходному набору солей KBr , LiVO_3 , Li_2MoO_4 .

Брутто-реакция следующая:



$$(\Delta_f H^\circ_{298} = -167,4 \text{ кДж}, \Delta_f G^\circ_{298} = -159,4 \text{ кДж})$$

Можно составить набор химических реакций, используя брутто-реакцию:



$$(\Delta_f H^\circ_{298} = -63,2 \text{ кДж}, \Delta_f G^\circ_{298} = -45,4 \text{ кДж});$$



$$(\Delta_f H^\circ_{298} = -104,2 \text{ кДж}, \Delta_f G^\circ_{298} = -114,0 \text{ кДж}).$$

Проведен рентгенофазовый анализ продуктов реакции $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons 3\text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$, отвечающей стабильному симплексу с температурой плавления эвтектики 440°C (рисунок 3). Из дифрактограммы видно, что образец содержит три фазы KBr , LiVO_3 и Li_2MoO_4 .

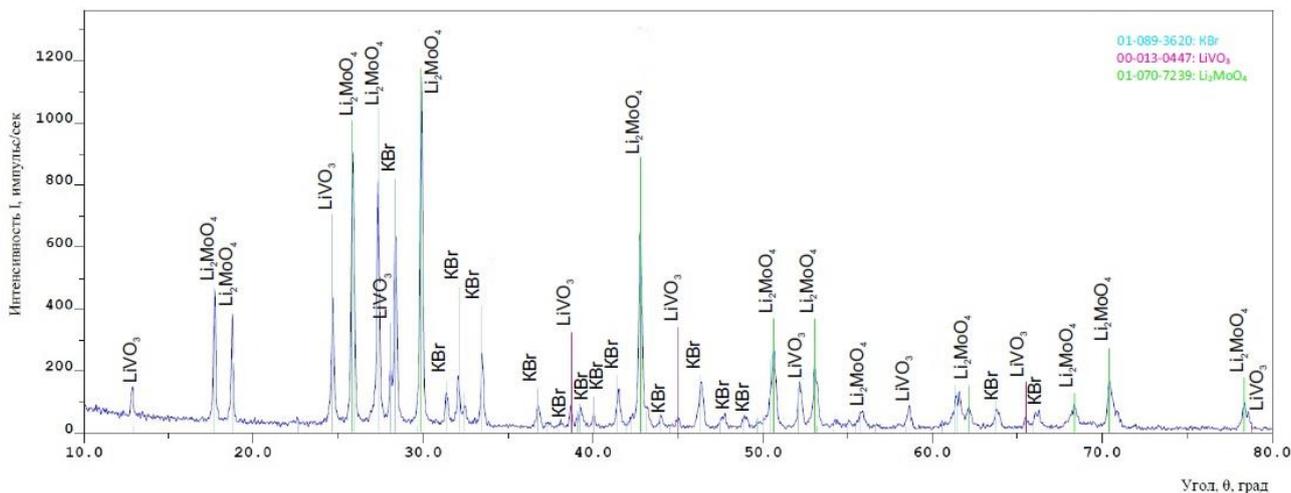


Рисунок 3 - Дифрактограмма продуктов реакции
 $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons 3\text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$

Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Политоп состава изучаемого объекта изображается тригональной бипризмой (рисунок 4), сформировав которую в единое целое можно увидеть, что основаниями являются – четырехкомпонентные системы, а гранями бипризмы – четырехкомпонентные взаимные системы.

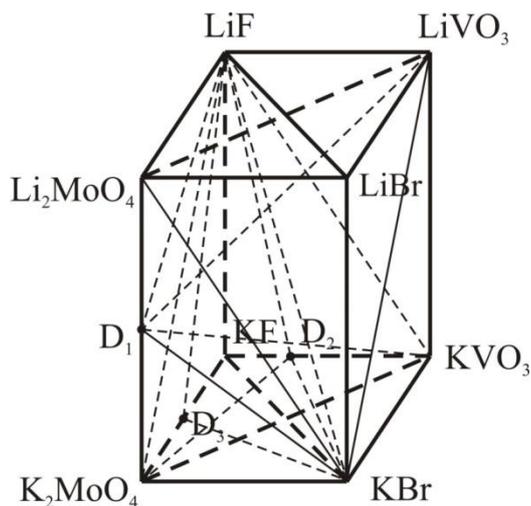


Рисунок 4 - Остов пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Полученная информация по соединению K_3FMoO_4 влияет на разбиение пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, так как в трехкомпонентной системе $\text{KF-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ происходит его выклинивание. Была составлена следующая матрица смежности аналогичная матрице смежности системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ (таблица 1).

Итогом всех алгебраических преобразований стали следующие выражения:

$$(y_2 + y_5 y_7 y_8 y_9 y_{10})(y_3 + y_5 y_8 y_{10})(y_4 + y_5 y_7 y_8 y_{10})(y_5 + y_7 y_8 y_9). \quad (3)$$

$$y_2 y_3 y_4 y_5 y_9 + y_2 y_3 y_4 y_7 y_9 + y_2 y_3 y_4 y_5 y_{11} + y_2 y_4 y_5 y_8 y_{11} + y_2 y_5 y_7 y_8 y_{11} + y_5 y_7 y_8 y_9 y_{11}. \quad (4)$$

Из общего числа индексов матрицы, для каждого полученного выражения запишем не включенные в него вершины; результатом этого действия будет служить произведение индексов вершин, отвечающих стабильным пентатопам.

1. $y_1 y_6 y_7 y_8 y_{10}$ – $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_2$; 2. $y_1 y_5 y_6 y_8 y_{10}$ – $\text{LiF-KF-KBr-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_2$; 3. $y_1 y_6 y_7 y_8 y_9$ – $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_1$; 4. $y_1 y_3 y_6 y_7 y_9$ – $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-D}_1$; 5. $y_1 y_3 y_4 y_6 y_9$ – $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-D}_1$; 6. $y_1 y_2 y_3 y_4 y_6$ – $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$. Пять текущих стабильных тетраэдров: LiF-

$\text{KBr-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_2$, $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-D}_1$, $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-D}_1$ и $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ являются связующими звеньями в линейном древе фаз для шести пентатопов: $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_2$, $\text{LiF-KF-KBr-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_2$, $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_1$, $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-D}_1$, $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-D}_1$, $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$. Древо фаз представлено на рисунке 5.

Изучение стабильного пентатопа $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$ не проводилось, так как в системе KF-KVO_3 происходит образование соединения инконгруэнтного плавления с образованием точки выклинивания в тройной системе $\text{KF-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$, вследствие чего происходит объединение двух пентатопов $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$ и $\text{LiF-KF-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ в один $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$.

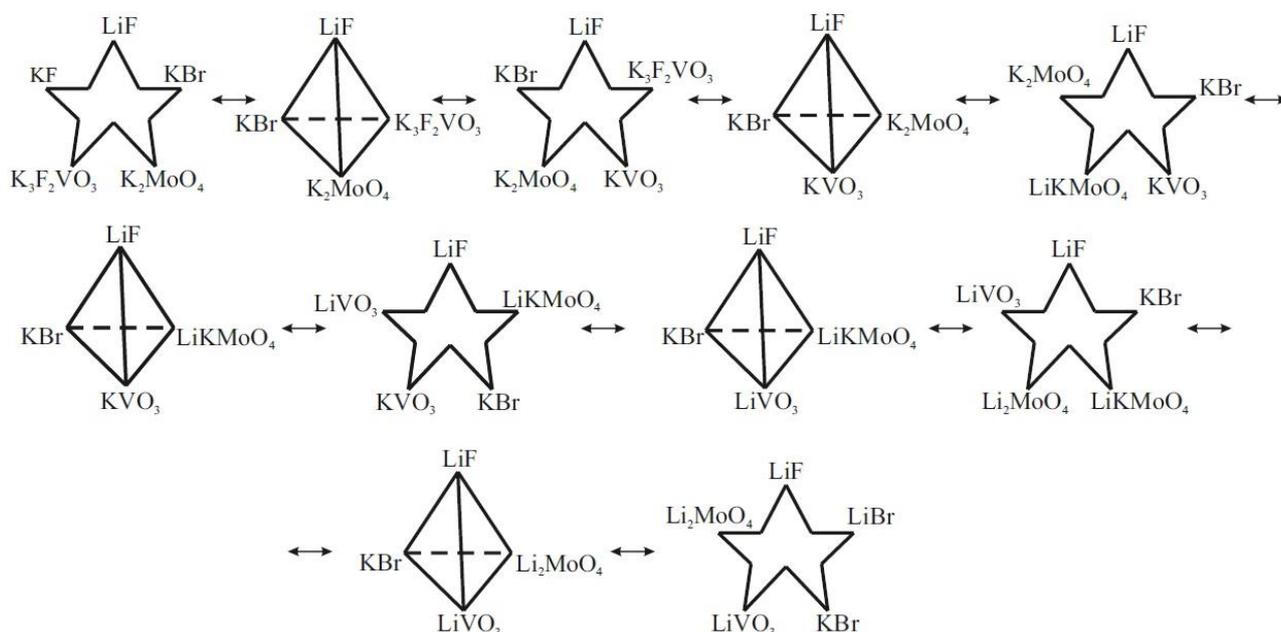


Рисунок 5 - Древо фаз системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Для исходных составов из пяти, шести, семи и восьми солей проведено описание химического взаимодействия методом ионного баланса и определено в каком из симплексов пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ может оказаться каждый состав.

Применив программный комплекс «АС Моделирование фазовых диаграмм» Мощенской Е.Ю. был проведен расчет содержания компонентов и температур плавления эвтектических сплавов стабильных треугольников. С помощью пакетов программ Table Curve 2D Jandel Scientific™, CurveExpert 1.4 Nyams Development спрогнозирован диапазон температур плавления эвтектических смесей в стабильных тетраэдрах и пентатопах, зная только координаты эвтектик в двух и трехкомпонентных системах. Верхнюю и нижнюю границы температур плавления можно описать по температурам

плавления исходных веществ, двойных и тройных эвтектик следующими уравнениями:

$$t_e^2 = 68047 + \frac{469977}{n}, (r=0,996) \quad (5)$$

$$t_e^{0,5} = 23,9999 - 3,2801 \cdot \ln n, (r=0,988) \quad (6)$$

По ним, можно определить интервал плавления четверной эвтектической смеси, например, в тетраэдре $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$ (рисунок 6).

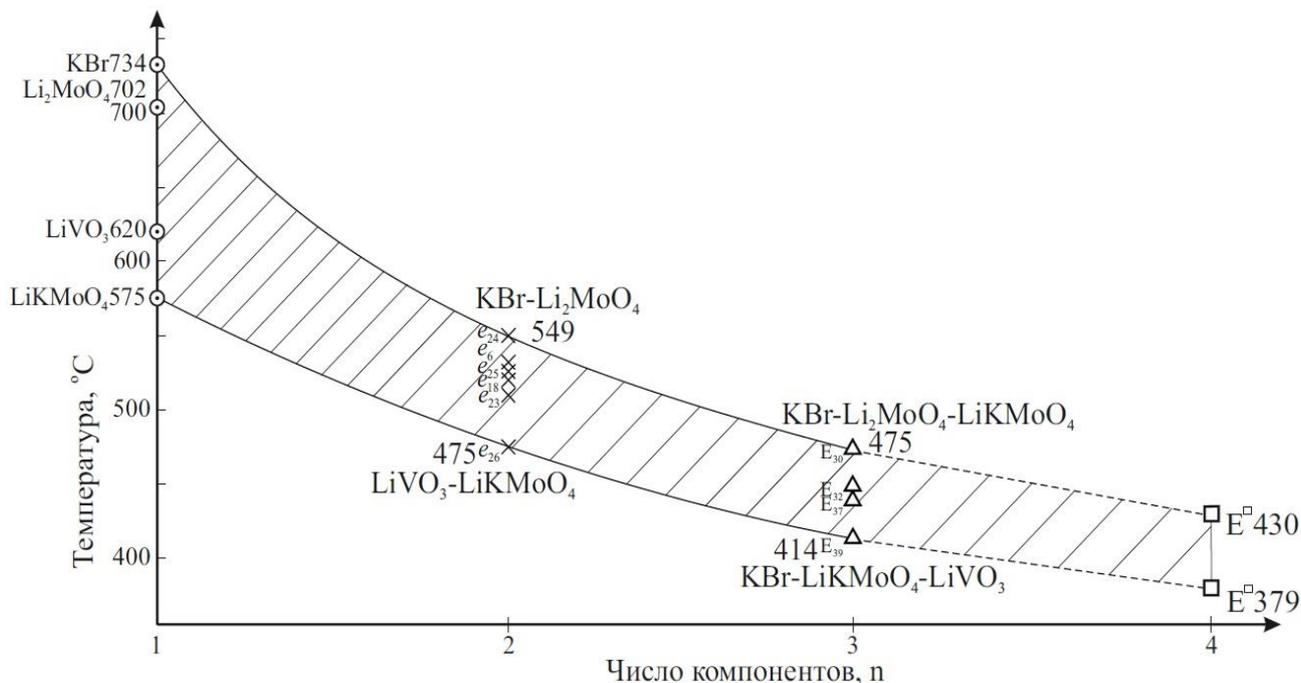


Рисунок 6 - Диапазон расчетной температуры плавления сплава четверной эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования систем. Основным методом исследования служил дифференциальный термический анализ (ДТА). Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА в стандартном исполнении с верхним подводом термопар.

Индиферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "чда". Для исследования использовали платиновые микротигли и платино-платинородиевые термопары. Точность измерения температур составляла $\pm 2,5^\circ\text{C}$, точность взвешивания составов $\pm 0,0001$ г на электронных весах Shimadzu AUX 220. Масса навесок исходной смеси составляла 0,3 г. Рентгенофазовый анализ составов проведен на дифрактометре ARL X'TRA. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, – мольные проценты, температура – в градусах Цельсия.

Трехкомпонентные системы. Система $\text{K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ исследована впервые в данной работе. Проекция фазового комплекса на треугольник

составов системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ и политермические разрезы АВ, CD представлены на рисунке 7. Экспериментальное исследование разреза АВ позволило определить состав сплава точки f ($\text{KBr} - 40\%$; $\text{KVO}_3 - 40\%$; $\text{K}_2\text{MoO}_4 - 30\%$) на моновариантной кривой (точка f). Изучением разреза CD были определены направления \bar{E} , $\bar{1}(\delta/\gamma)$, $\bar{2}(\gamma/\beta)$ и $\bar{3}(\gamma/\beta)$ на тройную эвтектику E_{35} и составы 1 (476°C), 2 (450°C), 3 (450°C), отвечающие полиморфным переходам K_2MoO_4 . Также были определены температуры плавления составов сплавов, отвечающих точкам E_{35} , 1, 2, 3.

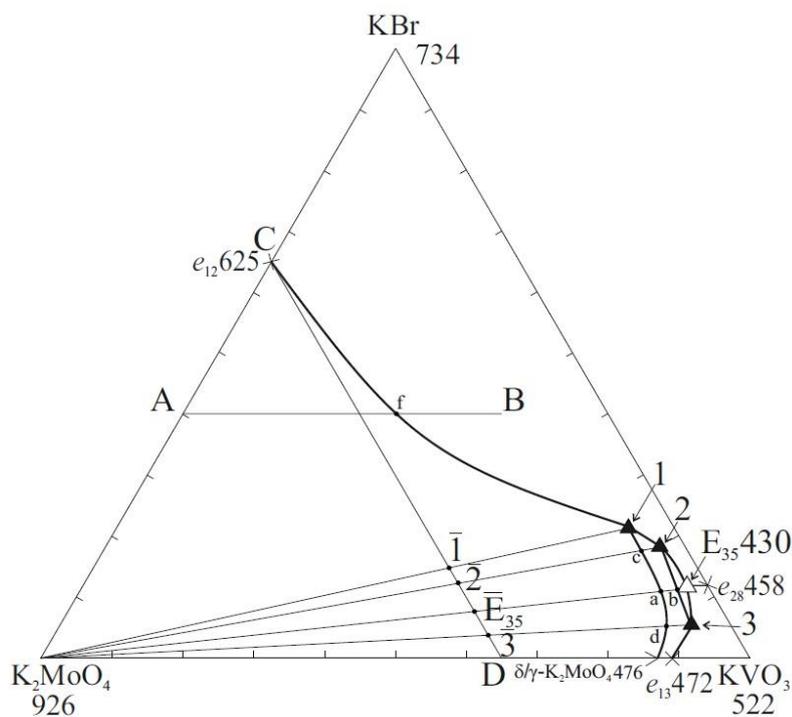


Рисунок 7 - Треугольник составов системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ и расположение политермических разрезов АВ и CD

исследованы экспериментально. Кроме секущих стабильных треугольников древо фаз включает четыре стабильных тетраэдра: $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_1$, $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-D}_1$, $\text{LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$, $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-D}_1$ который изучен экспериментально.

Стабильный тетраэдр $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$. Первоначально в объеме кристаллизации бромида калия выбрано двумерное политермическое сечение qrs : $q - [40.0\% \text{ KBr} + 60.0\% \text{ LiKMoO}_4]$, $r - [40.0\% \text{ KBr} + 60.0\% \text{ Li}_2\text{MoO}_4]$, $s - [40.0\% \text{ KBr} + 60.0\% \text{ LiVO}_3]$ (рисунок 8). Далее в этом сечении был выбран одномерный политермический разрез VW : $V - 40.0\% \text{ KBr} + 15.0\% \text{ Li}_2\text{MoO}_4 + 45.0\% \text{ LiKMoO}_4$; $W - 40.0\% \text{ KBr} + 15.0\% \text{ LiVO}_3 + 45.0\% \text{ LiKMoO}_4$ (рисунок 9). Из диаграммы состояния разреза VW (рисунок 10) определили температуру плавления четверной эвтектики (407°C) и ее проекцию \bar{E}^{\square}_{18} на плоскость разреза VW . Далее изучением разреза $q - \bar{E}^{\square}_{18} - \bar{E}^{\square}_{18}$ (рисунок 11)

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. В работе впервые исследована данная система, она включает в себя три секущих стабильных треугольника $\text{KBr-KVO}_3\text{-D}_1$, $\text{LiVO}_3\text{-KBr-D}_1$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$, в которых координаты эвтектических точек рассчитаны вначале по программе «АС Моделирование фазовых диаграмм», а также

определена проекция \bar{E}_{18}^{\square} четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение qrs и ее температура плавления. Уменьшая концентрацию бромида калия, оставляя неизменным уже определенные соотношения $\text{LiVO}_3 : \text{Li}_2\text{MoO}_4 : \text{LiKMoO}_4$ по разрезу $\text{KBr} - \bar{E}_{18}^{\square} - E_{18}^{\square}$, определен состав четверной инвариантной точки (мол. %): $\text{LiVO}_3 - 24.2$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 10.4$, $\text{KBr} - 13.5$, $\text{LiKMoO}_4 - 51.9$ (рисунок 12).

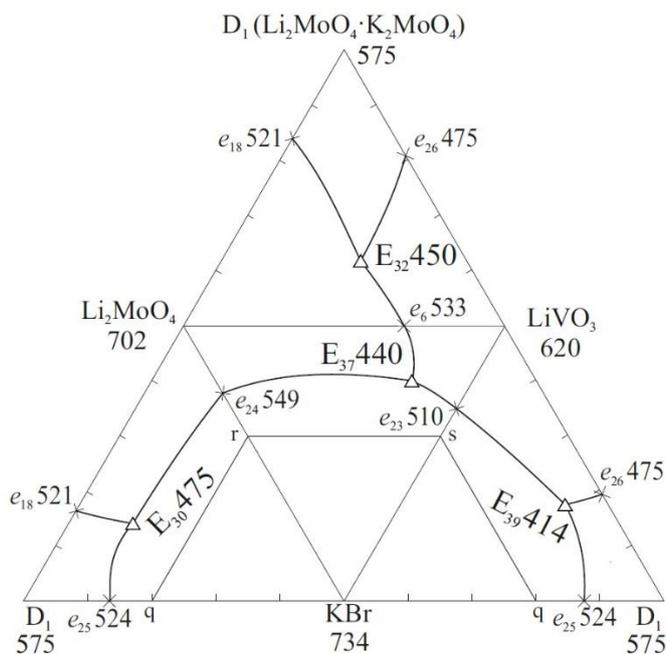


Рисунок 8 - Ограничивающие элементы стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$ и расположение сечения qrs .

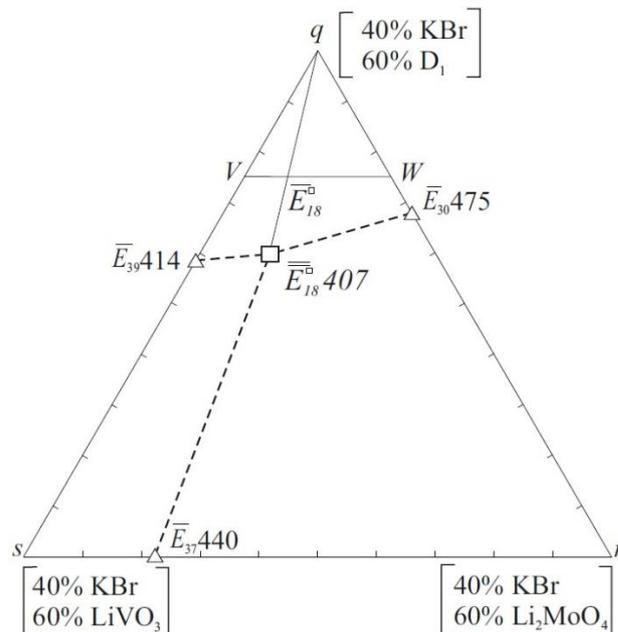


Рисунок 9 - Сечение qrs концентрационного тетраэдра $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$.

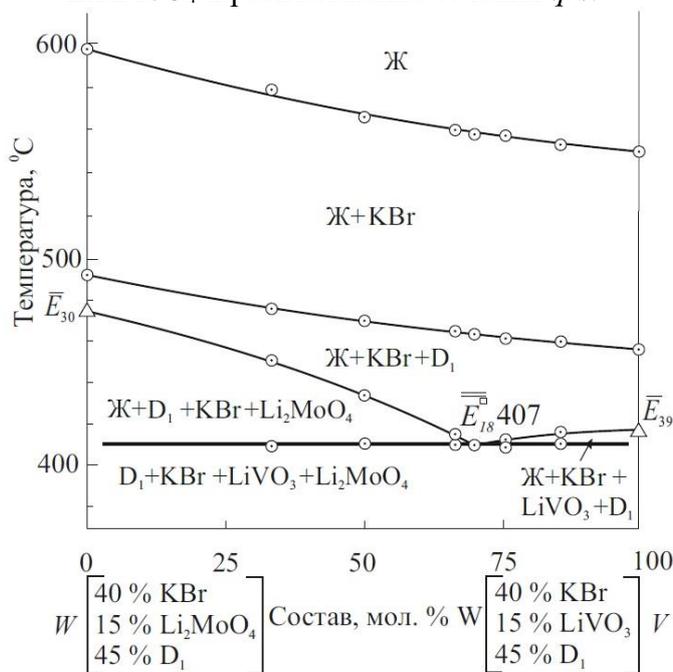


Рисунок 10 - Диаграмма состояния разреза VW системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$.

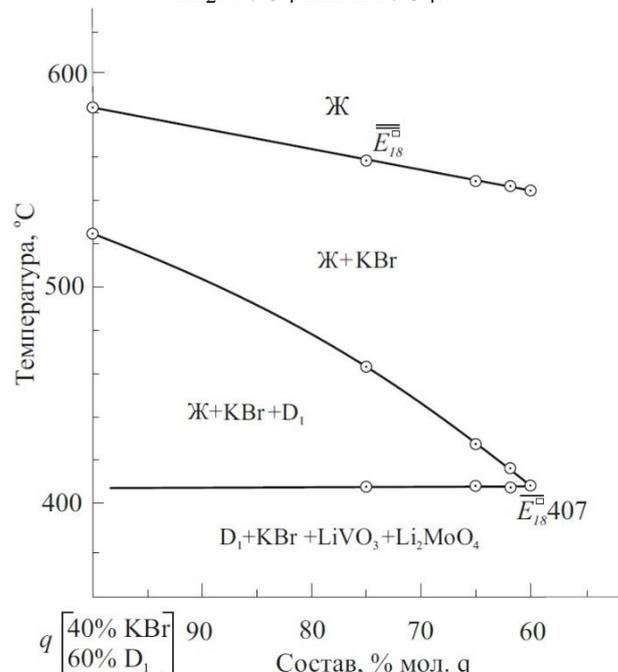


Рисунок 11 - Диаграмма состояния разреза $q - \bar{E}_{18}^{\square} - \bar{E}_{18}^{\square}$ системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$.

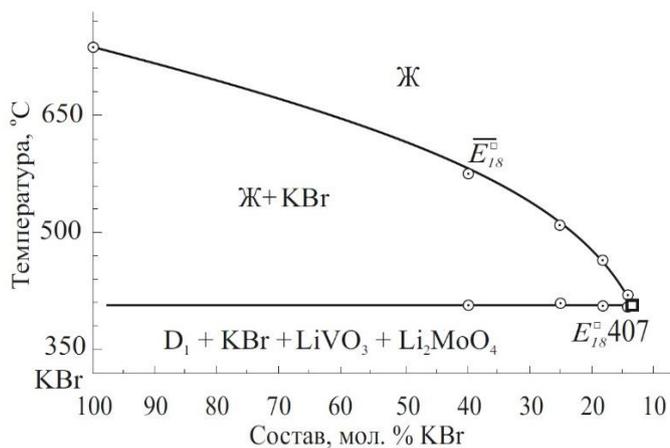


Рисунок 12 - Диаграмма состояния разреза



Древо фаз подтверждено данными РФА.

В качестве примера рассмотрим исследование стабильного пентатопа $\text{LiF-KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$.

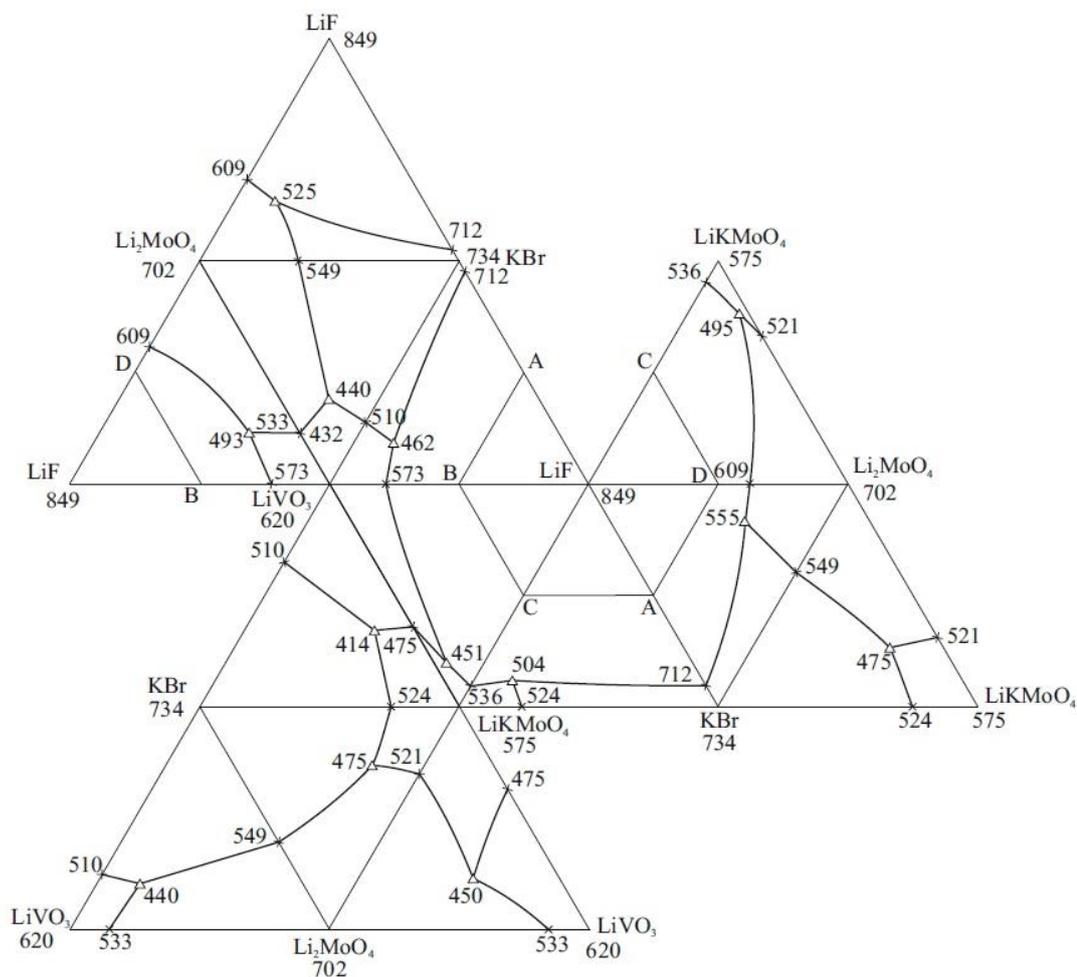


Рисунок 13 - Развертка граневых элементов стабильного пентатопа $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

В гиперобъеме кристаллизации фторида лития для экспериментального исследования выбран тетраэдр ABDC: A – [50.0 % KBr + 50.0 % LiF], B – [50.0 % LiVO_3 + 50.0 % LiF], C – [50.0 % LiKMoO_4 + 50.0 % LiF], D – [50.0 % Li_2MoO_4 + 50.0 % LiF] (рисунки 13, 14), в тетраэдре выбрано двумерное

политермическое сечение $k_1l_1m_1$: k_1 – [50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 25.0 % LiKMoO₄], l_1 – [50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 25.0 % Li₂MoO₄], m_1 – [50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 25.0 % LiVO₃] (рисунки 14, 15). В треугольнике изучен политермический разрез HJ (H – 50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 15.0 % LiKMoO₄ + 10.0 % Li₂MoO₄; J – 50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 15.0 % LiVO₃ + 10.0 % Li₂MoO₄) (рисунок 16). Фазовая диаграмма разреза HJ характеризуется наличием плавных кривых первичной, вторичной, третичной и четверичной кристаллизаций компонентов пентатопа. Содержание фторида лития, бромида калия и молибдата калия определено последовательным изучением одномерных разрезов: $l_1 - \bar{\bar{E}}_3^* - \bar{\bar{E}}_3^*$ (рисунок 17); $\bar{\bar{E}}_3^* - \bar{\bar{E}}_3^*$ (рисунок 18); LiF – $\bar{\bar{E}}_3^* - E_3^*$ (рисунок 19).

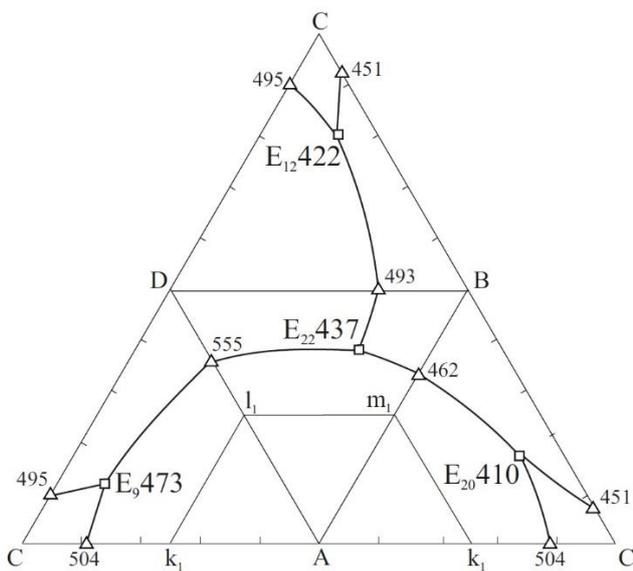


Рисунок 14 - Разрез $ABCD$ стабильного пентатопа

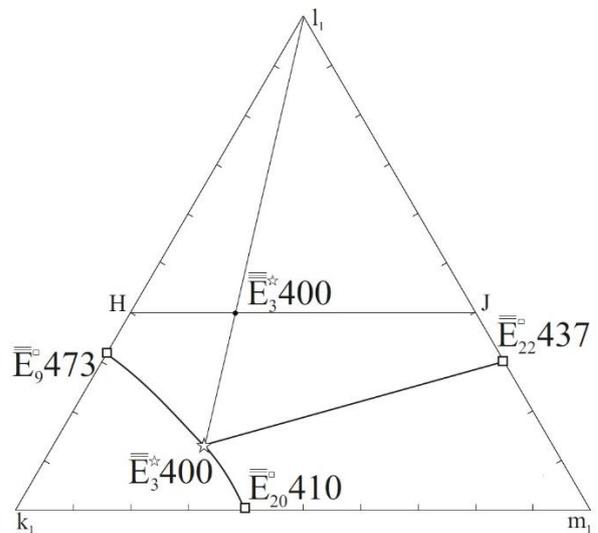


Рисунок 15 - Разрез $k_1l_1m_1$ системы

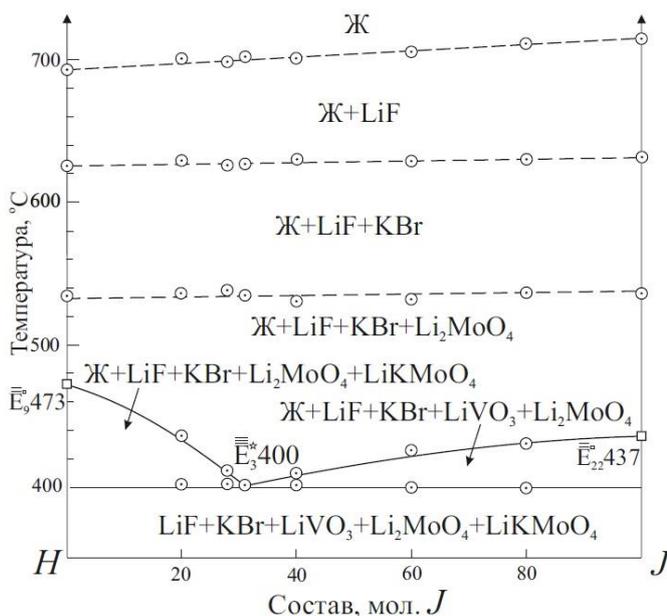


Рисунок 16 - Диаграмма состояния разреза HJ системы

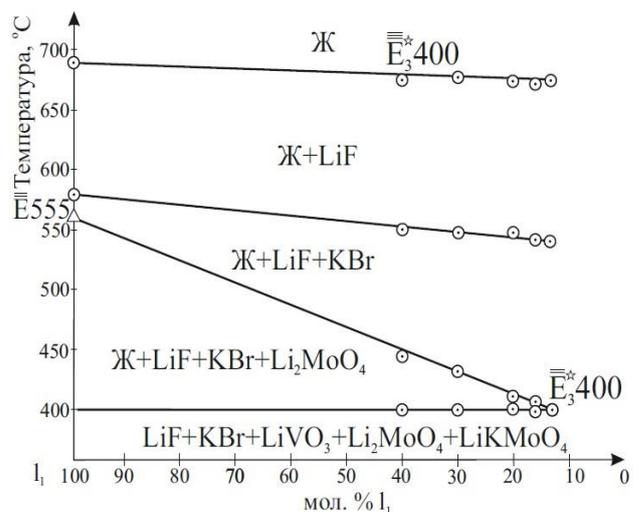


Рисунок 17 - Диаграмма состояния разреза $l_1 - \bar{\bar{E}}_3^* - \bar{\bar{E}}_3^*$

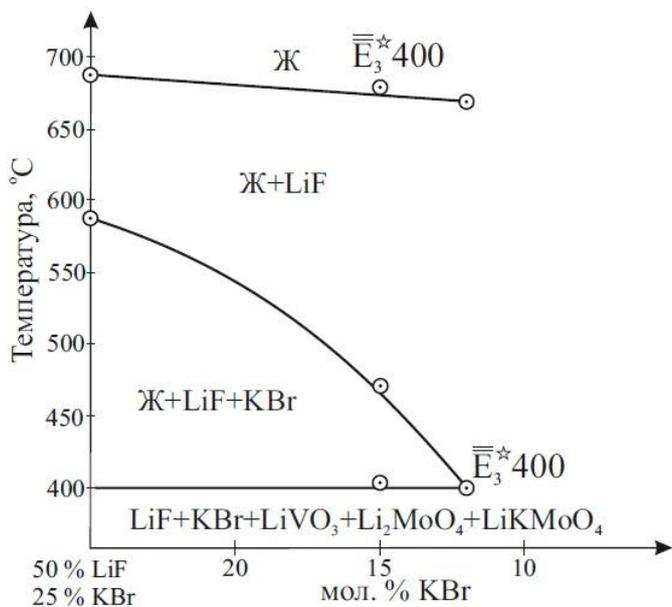


Рисунок 18 - Диаграмма состояния разреза

$\bar{E}_3^* - \bar{E}_3^*$ системы

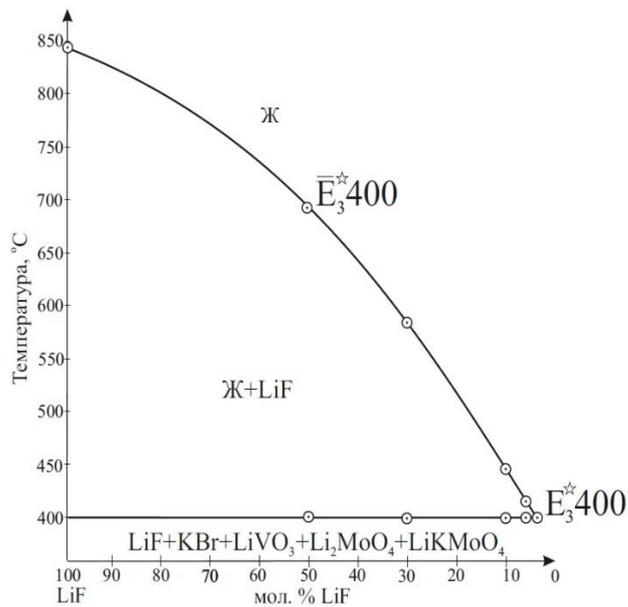


Рисунок 19 - Диаграмма состояния разреза

$\text{LiF} - \bar{E}_3^* - E_3^*$

Выявленная таким образом эвтектика плавится при 400°C и содержит: (мол. %): LiF – 3.5, KBr – 13.0, LiVO₃ – 23.4, Li₂MoO₄ – 10.0, LiKMoO₄ – 50.1.

В четвертой главе диссертационной работы приведено обсуждение результатов теоретических и экспериментальных исследований.

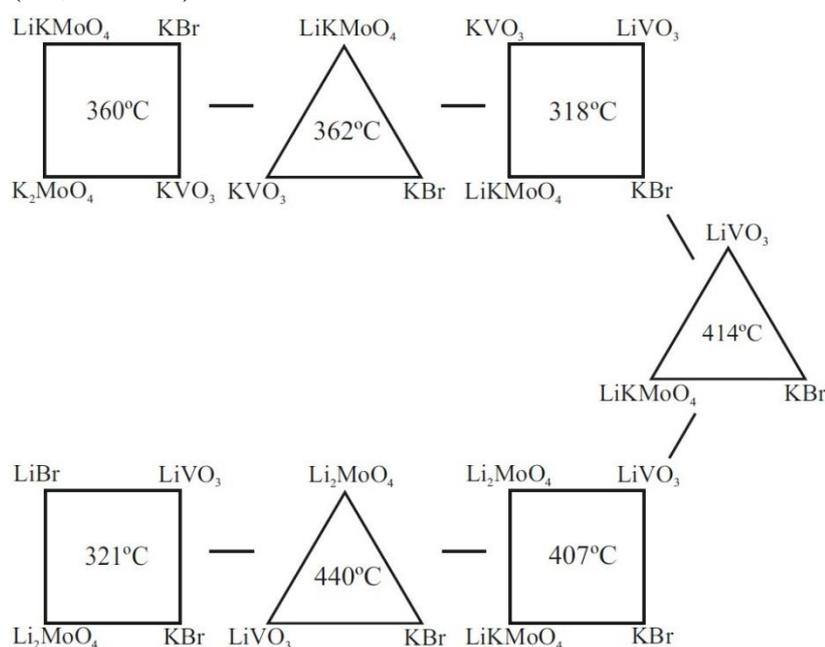
Пятикомпонентная взаимная система, содержащая в своем составе фториды, бромиды, метаванадаты и молибдаты лития и калия была выбрана для изучения по причине, что некоторые элементы ее ограничения не были ранее исследованы, а именно трехкомпонентная система KBr–KVO₃–K₂MoO₄ и четырехкомпонентная система KF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄. Также оставались неисследованными одна четырёхкомпонентная взаимная система и сама пятикомпонентная взаимная система в целом. Кроме того, соли лития и калия остаются перспективными для исследований, так как они недороги и имеют достаточно низкие температуры плавления для дальнейшего их применения на практике.

Все системы из компонентов низшей мерности, входящие в состав пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄, характеризуются эвтектическим типом плавления. На образование фазового комплекса сильное влияние оказывают двойные системы Li₂MoO₄–K₂MoO₄, KF–KVO₃ и KF–K₂MoO₄, в которых происходит образование двух соединений конгруэнтного плавления LiKMoO₄ и K₃FMoO₄, и соединения инконгруэнтного плавления K₃F₂VO₃. Разбиение пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄ проделано без учета соединения K₃FMoO₄, которое выклинивается в трехкомпонентной системе KF–KVO₃–K₂MoO₄. Геометрический объем изучаемого объекта пятикомпонентной взаимной

системы можно представить восьмивершинным политопом или треугольной бипризмой (рисунок 4), основания которой правильные пирамиды (четырёхкомпонентные системы), а пять боковых граней – правильные треугольные призмы (четырёхкомпонентные взаимные системы).

Исследование и описание химического взаимодействия МКС в работе проведено методом ионного баланса. Были взяты начальные смеси от трех до восьми солей и реализуя перебором всех симплексов, до уравнивания коэффициентов в обеих частях химической реакции. Для небольшого количества составов взаимных МКС были составлены брутто–реакции и представлены более простыми химическими превращениями, соответствующих обмену, растворению, образованию и накоплению вещества. После экспериментального определения эвтектических составов в четырехкомпонентной взаимной и пятикомпонентной взаимной системах, стало возможным провести сравнение температур плавления полученных теоретическим способом с экспериментальными.

Четырёхкомпонентная взаимная система $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ имеет линейное древо фаз и содержит в своем составе 7 стабильных элементов (в их числе 4 тетраэдра и 3 стабильных секущих треугольника с наличием эвтектик). На рисунке 20 приведено древо кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, во всех симплексах образуются эвтектики. Рисунок 20 демонстрирует, что самая низкоплавкая трехкомпонентная эвтектика образуется в секущем треугольнике $\text{KBr–LiKMoO}_4\text{–KVO}_3$ (E_{38} 362°C), среди тетраэдров - в $\text{LiVO}_3\text{–KBr–KVO}_3\text{–LiKMoO}_4$ (E_{16} 318°C).



Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ линейное, включает в себя шесть стабильных пентатопов, четыре из которых являются эвтектическими, соединенные пятью стабильными секущими тетраэдрами.

Рисунок 20 - Древо кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Экспериментальное

изучение стабильных пентатопов $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$ и $\text{LiF-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-KF-KBr}$ не проводилось, так как в системе KF-KVO_3 происходит образование соединения инконгруэнтного плавления, что приводит к объединению фазового комплекса пентатопов. По итогам реализованного эксперимента сконструировано древо кристаллизации данной системы, представленное на рисунке 21.

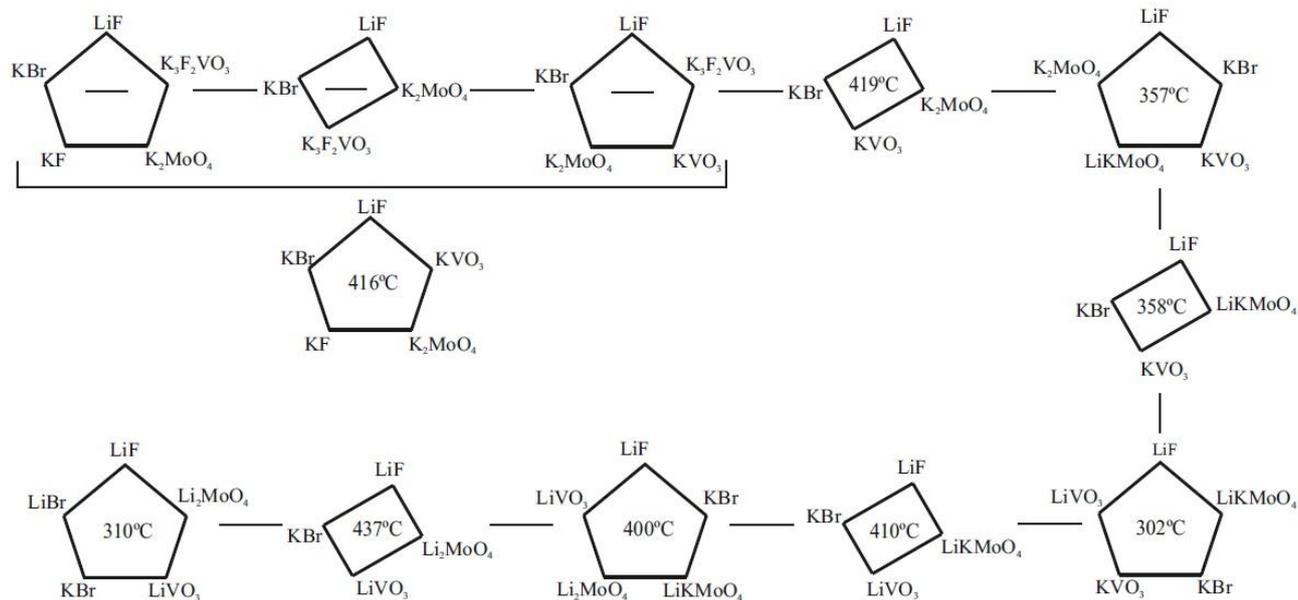


Рисунок 21 - Древо кристаллизации пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Из древа кристаллизации видно, что для пятикомпонентных эвтектик самым легкоплавким составом является состав пентатопы $\text{LiF-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-KBr-KVO}_3$ ($E_2^*302^\circ\text{C}$), самый тугоплавкий – объединённый пентатоп $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$ ($E_5^*416^\circ\text{C}$). Самая низкая температура плавления четырехкомпонентной эвтектики в секующем тетраэдре $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr}$ ($E_{20}^\square 319^\circ\text{C}$), самая высокая температура плавления в секующем тетраэдре $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr}$ ($E_{19}^\square 419^\circ\text{C}$).

Как видно из рисунка 22, температурный диапазон плавления эвтектических составов в стабильных тетраэдрах пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, исследованных экспериментально, составляет $319\text{--}437^\circ\text{C}$, температурный диапазон плавления пятикомпонентных эвтектик $302\text{--}416^\circ\text{C}$. Прогнозируемый диапазон температур для четырехкомпонентных эвтектик составлял $280\text{--}509^\circ\text{C}$, а для пятикомпонентных $279\text{--}454^\circ\text{C}$. Таким образом, относительная погрешность расчета температур плавления эвтектик составляет $12,2\text{--}16,4\%$; $7,6\text{--}11,89\%$ соответственно, что можно считать хорошим результатом и использовать в дальнейшем при изучении других систем.

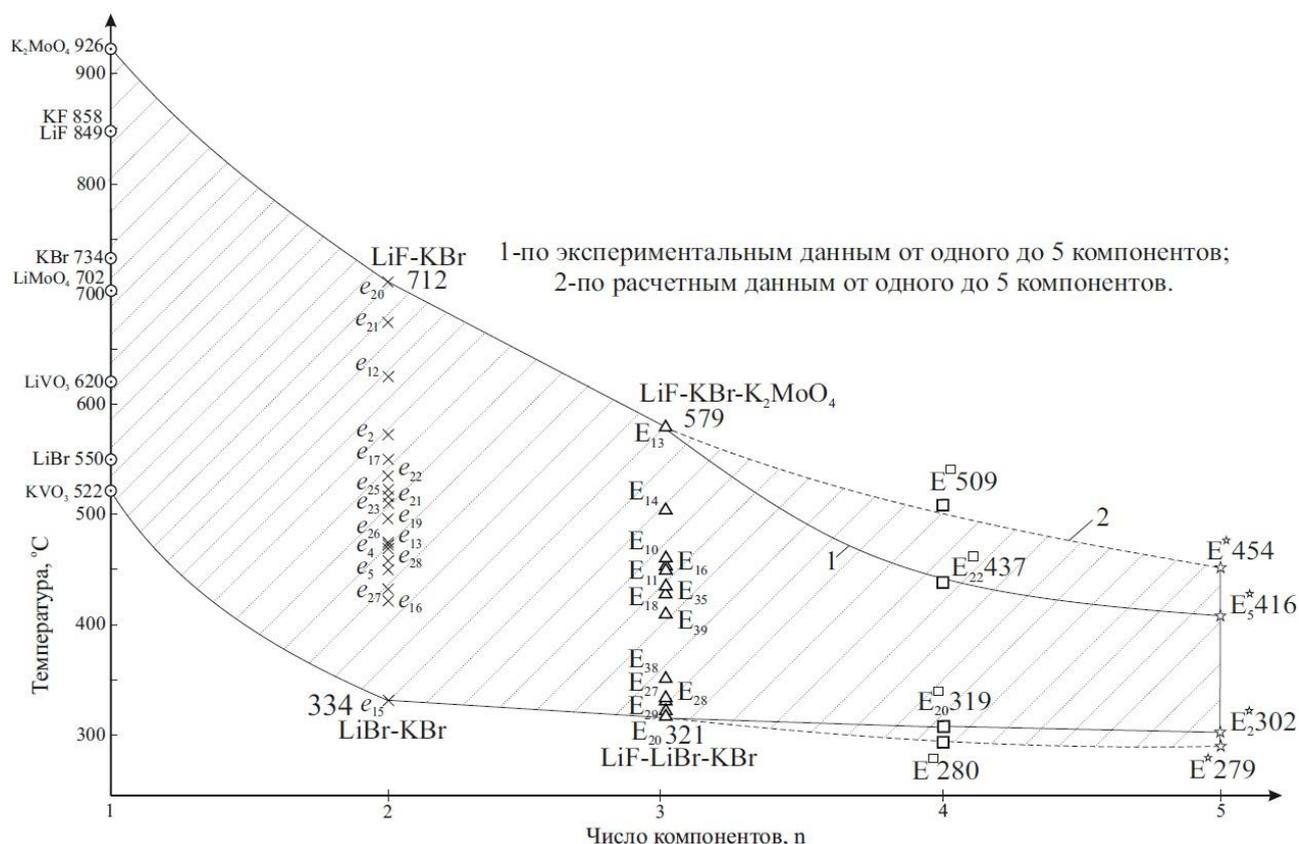


Рисунок 22 - Графическая зависимость температур плавления эвтектических составов пятикомпонентной системы, Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

В работе показаны достаточно перспективные составы для использования их в качестве среднетемпературных химических источников тока или теплоаккумулирующих материалов. Эвтектические составы систем KBr–KVO₃–LiKMoO₄ и LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr–LiKMoO₄ запатентованы и могут быть использованы в качестве электролитов ХИТ.

В таблице 2 приведены, данные по температурам плавления и составы точек невариантных равновесий, исследованных в диссертационной работе систем.

Таблица 2 - Температуры плавления и составы эвтектических смесей

Система	Хар-тер точки	Содержание компонентов, мол. %					Т _{пл} , °C	Δ _m H _T кДж/моль
		1	2	3	4	5		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Трехкомпонентные системы								
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E ₃₅	12.8	84.7	2.5	-	-	430	4.83
Стабильные треугольники								
KBr-K ₂ MoO ₄ -K ₃ F ₂ VO ₃	E ₃₆	47	17.7	35.3	-	-	522	-
KBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	E ₃₇	21.0	61.2	17.8	-	-	440	20.03
KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₃₈	8.3	71.6	20.2	-	-	362	11.57
KBr-LiVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₃₉	14	34.4	51.6	-	-	414	10.07
Четырехкомпонентные системы								
KF-KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E ₁₄ [□]	5.1	75.0	17.9	2.0	-	425	-

Система	Хар-тер точки	Содержание компонентов, мол.%					Т _{пл} , °С	$\Delta_m H_T$ кДж/моль
		1	2	3	4	5		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стабильные тетраэдры								
KBr-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	E ₁₅ [□]	36.9	56.7	1.5	4.9	-	321	9.6
LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₁₆ [□]	11.3	18.0	57.0	13.7	-	318	11.78
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	E ₁₇ [□]	12.1	67.1	3.3	17.5	-	360	12.82
LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr-LiKMoO ₄	E ₁₈ [□]	24.2	10.4	13.5	51.9	-	407	13.49
LiF-KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E ₁₉ [□]	7.2	16.8	66.5	9.5	-	419	13.08
LiF-KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₂₀ [□]	6.0	11.4	57.0	25.6	-	319	16.99
LiF-LiVO ₃ -KBr-LiKMoO ₄	E ₂₁ [□]	7.0	32.0	12.3	47.7	-	410	24.8
LiF-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr	E ₂₂ [□]	8.0	63.8	3.7	24.5	-	437	11.78
Стабильные пентатопы								
LiF-KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄ -K ₂ MoO ₄	E ₁ [*]	6.0	11.3	56.7	25.5	0.5	357	16.31
LiF-LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₂ [*]	2.0	11.1	17.6	55.9	13.4	302	12.41
LiF-LiVO ₃ -KBr-Li ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	E ₃ [*]	3.5	23.4	13.0	10.0	50.1	400	24.41
LiF-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr	E ₄ [*]	1.6	55.8	1.5	4.8	36.3	310	20.8
LiF-KBr-KF-K ₂ MoO ₄ -KVO ₃	E ₅ [*]	6.9	16.2	3.6	9.2	64.1	416	23.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено разбиение полиэдров систем Li, K || Br, VO₃, MoO₄ и Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄, в результате которого сформированы древа фаз и кристаллизации, имеющие линейное строение и включающие: 4 стабильных тетраэдра, соединяющихся тремя стабильными секущими треугольниками; 5 стабильных пентатопов соединяющихся четырьмя стабильными секущими тетраэдрами соответственно. Строение древ фаз систем подтверждено экспериментальными данными РФА и ДТА.

2. В системах Li, K || Br, VO₃, MoO₄ и Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄ методом ионного баланса выведены уравнения брутто-реакций из 3–6 и 4–8 исходных солей соответственно, которые включают ряд простых реакций. Химическое взаимодействие экспериментально подтверждено данными РФА. Метод ионного баланса позволил определить симплексы, в которых оказываются

продукты химического взаимодействия после расплавления и кристаллизации исходных солей.

3. Для трех стабильных треугольников четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ проведен расчет содержания компонентов и температур плавления эвтектических сплавов. Показана удовлетворительная сходимость расчётных данных по концентрациям компонентов и температурам плавления эвтектических смесей с экспериментальными. Было произведено аналитическое описание и построение графических зависимостей верхней и нижней границ значений температур плавления от одного до трех и от одного до четырех компонентов в эвтектических сплавах и проведен прогноз диапазонов температур плавления эвтектических смесей в тетраэдрах и пентатопах.

4. Экспериментально изучены фазовые равновесия в одной трехкомпонентной системе, в трех стабильных треугольниках, одной четырехкомпонентной системах, девяти тетраэдрах и четырех пентатопах. В целом определены координаты (составы и температуры плавления) 19 эвтектических точек. Экспериментальные значения температур плавления эвтектик в системах $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ входят в расчетных диапазон при аналитическом описании. Тройная низкоплавкая эвтектика выявлена в стабильном треугольнике $\text{KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ (362°C), самая тугоплавкая квазитройная эвтектика выявлена в системе $\text{KBr-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$ (522°C). Низкоплавкий четырехкомпонентный эвтектический состав выявлен в стабильном тетраэдре $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ (318°C), тугоплавкий – в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (437°C).

5. Количественным ДТА определены удельные энтальпии плавления некоторых эвтектических составов. Самой низкой энтальпией плавления из изученных обладает эвтектический состав секущего треугольника $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (4.83 кДж/моль), самое высокое значение - эвтектический состав пентатопа $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (24.41 кДж/моль). Два эвтектических состава, на основе систем $\text{KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$ запатентованы в качестве расплавленных электролитов в среднетемпературных химических источниках тока.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Шашков, М. О. Изучение фазовых равновесий и элементов ограничения трехкомпонентной системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов,

М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2014 – Т. 59 – № 3 – С. 415–420.

2. Шашков, М. О. Изучение стабильного секущего треугольника $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т.60. – № 3. – С. 392-396.

3. Шашков, М. О. Стабильный тетраэдр из бромида, метаванадата, молибдата лития и бромида калия четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 3. – С. 382-387.

4. Шашков, М. О. Исследование стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 5. – С.1-6.

5. Шашков, М. О. Секущий элемент пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / М. О. Шашков, Е. И. Фролов, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62. – № 5. – С. 1-6.

6. Шашков, М. О. Секущий элемент $\text{LiF-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т.63. – № 3. – С. 350-353.

7. Шашков, М. О. Секущий тетраэдр $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ / М. О. Шашков, Е. И. Фролов, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63. – № 3. – С. 354-357.

8. Фролов Е.И., Шашков М.О., Гаркушин И.К. Расплавляемый электролит для химического источника тока. Патент 2555369 РФ, МПК H01M 8/14, C09K 5/06; заявл. 30.12.2013; опубл. 10.07.2015.

9. Фролов Е.И., Шашков М.О., Гаркушин И.К. Расплавляемый электролит для химического источника тока. Патент 2612721 РФ, МПК C09K 5/06; заявл. 22.06.2015; опубл. 13.03.2017.

10. Шашков, М.О. Изучение полиморфных превращений молибдата калия в системе $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$. / Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин, М.О. Шашков. // X Междунар. Курнаковское совещ. по физ-хим анализу: Сборник трудов в 2 томах. Том 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2013. – С. 94-97

11. Шашков, М.О. Нахождение низкоплавких эвтектических составов в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$./

М.О. Шашков. // XXIV Менделеевская конференция молодых ученых: материалы конференции. – Волгоград: Изд-во ВолГТУ, – 2014. С. 37.

12. Шашков, М.О. Стабильный треугольник $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин, М.О. Шашков. // В сб.: Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятск. гос. ун-та, – 2014. – С. 240.

13. Шашков, М.О. Стабильный треугольник $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. // В кн.: Тез. докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014». – Санкт-Петербург, 2014. – С. 250-251.

14. Шашков, М.О. Поиск нонвариантных составов в секущем треугольнике $\text{LiVO}_3\text{-KBr-LiKMoO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. В кн.: Тез. докладов II Международной молодежной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2015. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – С. 226.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.05 при
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

(протокол № 3 от 19 июня 2018 г.)

Заказ №. 399 Тираж 100 экз.

Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.