

**И.К. Гаркушин, И.Н. Самсонова, Т.В. Губанова**

Иван Кириллович Гаркушин, Инна Николаевна Самсонова (✉), Татьяна Валерьевна Губанова  
Кафедра общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100  
E-mail: gik49@yandex.ru, inna7774@yandex.ru (✉), lecome@mail.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$   
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ  $\text{Li,Na||F,Br,VO}_3$**

*Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$ . Определен состав эвтектической точки:  $E^{\square}$  458°C: 11,2% мол.  $\text{LiF}$ , 57,2% мол.  $\text{LiVO}_3$ , 16% мол.  $\text{NaBr}$ , 15,6% мол.  $\text{NaVO}_3$ .*

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, Т-х-диаграмма, дифференциальный термический анализ (ДТА), стабильный тетраэдр, эвтектика

**I.K. Garkushin, I.N. Samsonova, T.V. Gubanova**

Ivan K. Garkushin, Inna N. Samsonova (✉), Tatiana V. Gubanova  
Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya str.,  
244, Samara, Russia, 443100  
E-mail: gik49@yandex.ru, inna7774@yandex.ru (✉), lecome@mail.ru

**RESEARCH OF STABLE TETRAHEDRON OF  $\text{LiF-LiVO}_3\text{-NaBr-NaVO}_3$  QUATERNARY  
MUTUAL SYSTEM OF  $\text{Li,Na||F,Br,VO}_3$**

*Phase equilibria of quaternary system  $\text{LiF-LiVO}_3\text{-NaBr-NaVO}_3$  were studied with differential thermal analysis method. The temperature and composition of eutectic point was determined:  $E^{\square}$  458 °C: 11.2%  $\text{LiF}$ , 57.2%  $\text{LiVO}_3$ , 16%  $\text{NaBr}$ , 15.6%  $\text{LiVO}_3$ .*

**Key words:** phase equilibria, T-x diagram, differential thermal analysis (DTA), stable tetrahedron, eutectic

## ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация процессов аккумулирования тепловой энергии, создание сред для электролитического выделения металлов, расплавляемых электролитов химических источников тока требует использования композиций с заданными свойствами. Состав образцов с требуемыми технологическими свойствами может быть получен при различном сочетании компонентов. В работе представлены результаты исследования четырехкомпонентной системы из фторида лития, метаванадатов лития и натрия и бромида натрия. Система перспективна в плане использования в качестве расплавляемого электролита химических источников тока (гальванических, топливных и термических регенеративных элементов) или теплоаккумулирующего состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Развертка стабильного тетраэдра  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$  приведена на рис. 1. Двух- и трехкомпонентные системы, являющиеся граниевыми элементами стабильного тетраэдра  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$ , исследованы в работах [1-5]. Стабильный тетраэдр состоит из трех объемов кристаллизации: фторида лития, бромида натрия и двойного твердого раствора на основе  $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{VO}_3$ , распадающегося внутри тетраэдра с образованием ограниченных твердых растворов.

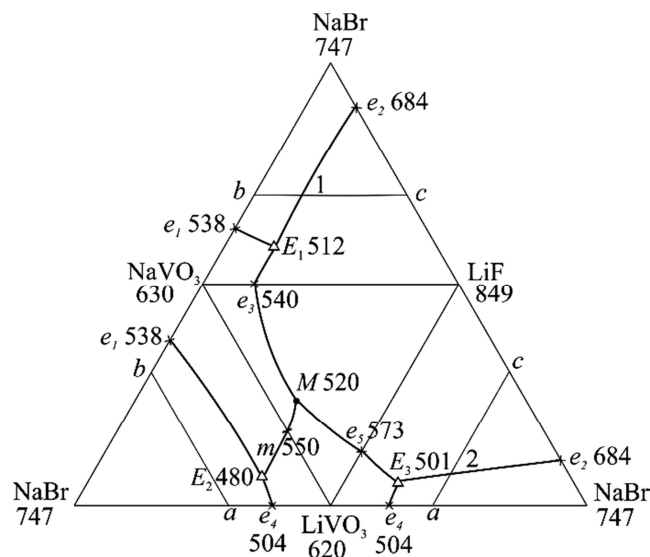


Рис. 1. Развертка граниевых элементов концентрационного тетраэдра  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$  и расположение сечения  $abc$   
Fig. 1. Evolute of borderline elements in concentration tetrahedron  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$  and location of  $abc$  section

Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$  изучен методом дифференциального термического анализа.

Для экспериментального исследования выбрано двумерное политермическое сечение  $a$  (60,0%  $\text{LiVO}_3 + 40,0\%$   $\text{NaBr}$ )  $b$  (60,0%  $\text{NaVO}_3 + 40,0\%$   $\text{NaBr}$ )  $c$  (60,0%  $\text{LiF} + 40,0\%$   $\text{NaBr}$ ) в объеме кристаллизации бромида натрия (рис. 1, 2). В сечении  $abc$  экспериментально изучен одномерный политермический разрез  $NR$ :  $N - 40,0\%$   $\text{NaBr} + 18,0\%$   $\text{LiF} + 42,0\%$   $\text{LiVO}_3$ ;  $R - 40,0\%$   $\text{NaBr} + 18,0\%$   $\text{LiF} + 42,0\%$   $\text{NaVO}_3$ ,  $t-x$  диаграмма которого изображена на рис. 2, 3.

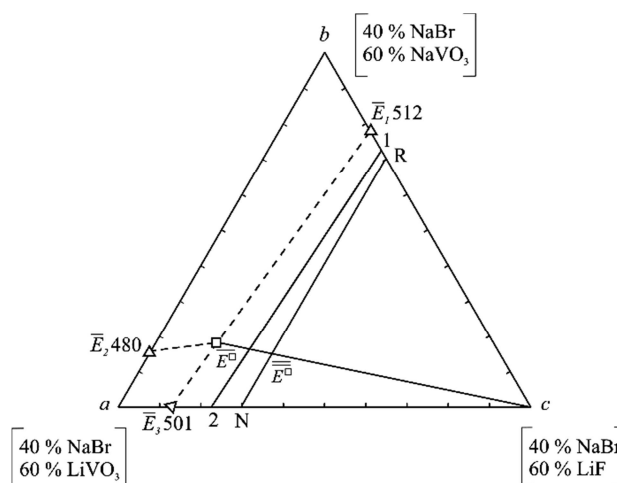


Рис. 2. Сечение  $abc$  концентрационного тетраэдра  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$   
Fig. 2.  $abc$  section of concentration tetrahedron  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$

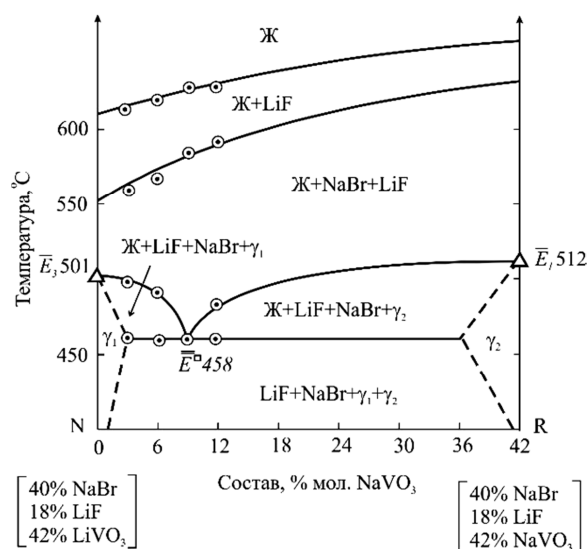


Рис. 3.  $T-x$  диаграмма политермического разреза  $NR$  стабильного тетраэдра  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$  системы  $\text{Li}, \text{Na} \parallel \text{F}, \text{Br}, \text{VO}_3$  ( $\gamma_1$  – ОТР на основе  $\text{LiVO}_3$ ,  $\gamma_2$  – ОТР на основе  $\text{NaVO}_3$ )

Fig. 3.  $T-x$ -diagram of polythermal cut of  $NR$  of system  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{NaBr} - \text{NaVO}_3$  of  $\text{Li}, \text{Na} \parallel \text{F}, \text{Br}, \text{VO}_3$  system ( $\gamma_1$  – OTR based on  $\text{LiVO}_3$ ,  $\gamma_2$  – OTR based on  $\text{NaVO}_3$ )

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По виду t-x диаграммы разреза NR определены соотношения концентраций двух компонентов: метаванадата лития и метаванадата натрия в четырехкомпонентной эвтектике и проекция эвтектики  $\overline{E}^{\square}458$  на разрез NR (рис. 3). Изучением

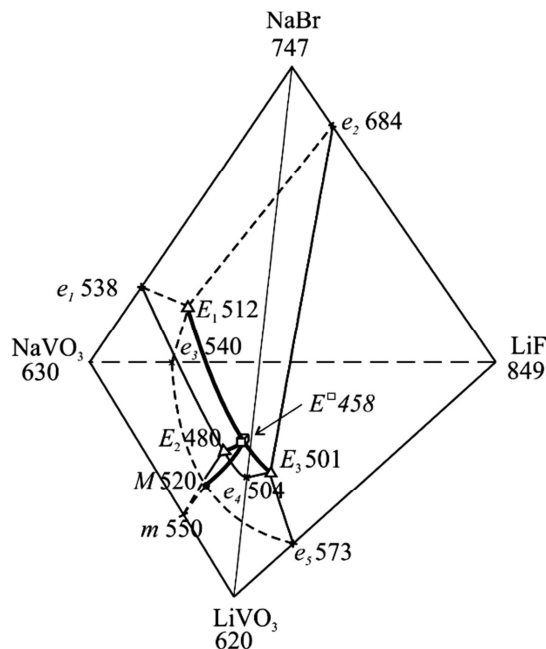


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации системы LiF-LiVO<sub>3</sub>-NaBr-NaVO<sub>3</sub>

Fig. 4. Outline of crystallization volumes of LiF-LiVO<sub>3</sub>-NaBr-NaVO<sub>3</sub> system

разреза  $c - \overline{E}^{\square} - \overline{E}^{\square}$  определены проекция четырехкомпонентной эвтектики  $\overline{E}^{\square}$  на двумерное сечение  $abc$  и соотношение метаванадатов лития и натрия и фторида лития в эвтектике.

Исследованием разреза  $NaBr - \overline{E}^{\square}$  определен состав четырехкомпонентной эвтектики. Содержание компонентов эвтектики: 11,2% LiF, 57,2% LiVO<sub>3</sub>, 16% NaBr, 15,6% NaVO<sub>3</sub>. Температура плавления эвтектического состава составила 458 °С. Эскиз объемов кристаллизации представлен на рис. 4.

## ВЫВОДЫ

Стабильный тетраэдр LiF – LiVO<sub>3</sub> – NaBr – NaVO<sub>3</sub> состоит из трех объемов кристаллизации: фторида лития, бромид натрия и двойного твердого раствора на основе Li<sub>x</sub>Na<sub>(1-x)</sub>VO<sub>3</sub>, распадающегося внутри тетраэдра с образованием ограниченных твердых растворов.

Авторами изучен фазовый комплекс четырехкомпонентной системы LiF – LiVO<sub>3</sub> – NaBr – NaVO<sub>3</sub>; экспериментально определены состав и температура плавления, отвечающие четырехкомпонентной эвтектике в системе LiF – LiVO<sub>3</sub> – NaBr – NaVO<sub>3</sub>.

*Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ, код проекта 1285.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Н.Н., Захвалинский М.Н. // Изв. физ.-хим. науч.-иссл. инст. при Иркутск. гос. ун-те. 1953. Т. 2. Вып.1. С. 69.
2. Самсонова И.Н., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Li,Na||Br,VO<sub>3</sub> // VIII Всерос. конф. с междунар. участ. молод. ученых по химии «Менделеев 2014». Тез. доклада. Санкт-Петербург. 1-4 апр. 2014. С. 190-191.
3. Петров А.С., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Исследование тройных взаимн. систем Li,M||Cl,VO<sub>3</sub> (M=Na,K) // VII Всерос. конф. по химии и технолог. редких щелочных элем. тез. докл. Апатиты 1988. С. 23-24.
4. Schmitz - Dumont O., Schmitz E. // Z. Anorg. Ch. 1944. 252. P. 329.
5. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анипченко Б.В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1. 2005. 117 с.

## REFERENCES

1. Volkov N.N., Zakhvalinskiy M.N. // Izv. Fiz.-Khim. Nauchno-Issled. Inst. pri Irkutsk. Gos. Univ. 1953. V. 2. N 1. P. 69 (in Russian).
2. Samsonova I.N., Gubanov T.V., Garkushin I.K. Study of three-component mutual system Li,Na||Br,VO<sub>3</sub>// VIII All-Russian conf. with int. participation "Mendeleev 2014". Thesis of presentation.SpB. 1-4 of April. 2014. P. 190-191 (in Russian).
3. Petrov A.S., Garkushin I.K., Trunin A.S. Investigation of ternary reciprocal systems Li, M || Cl, VO<sub>3</sub> (M = Na, K) // VII All-Russian Conf. on chemistry and technology of rare alkaline elements. Thesis of presentation. Apatity. 1988. P. 23-24 (in Russian).
4. Schmitz - Dumont O., Schmitz E. // Z. Anorg. Ch. 1944. 252. P. 329.
5. Garkushin I.K., Gubanov T.V., Petrov A.S., Anipchenko B.V. Phase Equilibria in Systems Containing Metavanadates of Some Alkali Metals. M.: Mashinostroenie-1. 2005. 117 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 20.06.2014  
Принята к печати 25.02.2016*