

УДК 541.123.4 + 541.48:543.572.3

**ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА:
ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ, СОСТАВЫ И СВОЙСТВА**

И. К. Гаркушин¹, Т. В. Губанова¹, Е. И. Фролов¹ ✉, А. И. Гаркушин¹, Н. Н. Баталов²

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

²*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22*

✉ E-mail: frolov_zhenya@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.12.15 г.

Предложена методика формирования систем для поиска расплавленных электролитов химических источников тока, пример исследования некоторых систем и свойств составов электролитов. Приведены испытания некоторых составов в реальных химических источниках тока.

Ключевые слова: электролит, физико-химическая система, составы электролитов, свойства электролитов.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-180-195

**ELECTROLYTES FOR HIGH-TEMPERATURE CHEMICAL CURRENT SOURCES: FORMATION
AND RESEARCH SYSTEMS, COMPOSITION AND PROPERTIES**

I. K. Garkushin¹, T. V. Gubanova¹, E. I. Frolov¹ ✉, A. I. Garkushin¹, N. N. Batalov²

¹*Samara State Technical University*

244, Molodogvardeyskay str., Samara, 443100, Russia

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
22, Sofia Kovalevskaya str., Ekaterinburg, 620219, Russia*

✉ E-mail: frolov_zhenya@inbox.ru

Received 09.12.15

The method of forming systems for search molten electrolyte chemical power sources, an example of studying some of the properties and composition of the electrolyte. Presents some test trains in real chemical current sources.

Key words: electrolyte, physical-chemical system, electrolyte composition, properties of the electrolytes.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-180-195

ВВЕДЕНИЕ

Химические источники тока (ХИТ), в которых токообразующие реакции протекают в электролите, характеризуются рядом электрических и технологических параметров. Из них основными являются рядные характеристики ($I - U$), мощность ХИТ, ёмкость, надёжность (безотказность и сохраняемость) и долговечность (срок службы, ресурс и наработка) [1].

Таким образом, при конструировании высокотемпературного источника тока с применением ионных расплавов следует руководствоваться следующими положениями:

– гальванический элемент должен обладать максимальной ЭДС;

– выбирать электрохимические системы нужно с наибольшей энергоёмкостью;

– анодные и катодные материалы не должны вступать в химические реакции с электролитом;

– все материалы для конструирования гальванических элементов должны быть коррозионно устойчивы в отношении расплавленных электролитов;

– гальванический элемент должен обладать максимальным временем жизни.

Тепловые химические источники тока (ТХИТ) – резервные ХИТ, в которых активация (приведение в действие) достигается нагревом электролита до температуры выше температуры его плавления [1].

Основное назначение ТХИТ – энергообеспечение военной и космической техники, а также использование тепловых батарей в некоторых гражданских областях техники.

Активация осуществляется встроенными химическими нагревателями (пиротехническими смесями) или источниками внешней теплоты. Пиромеси обеспечивают активацию даже при температуре – 70 °С и ниже.

ТХИТ имеют высокие удельные показатели по мощности, достигающие 10 кВт/кг при малом времени работы.

Важным элементом химического источника тока является электролит. Электролиты можно классифицировать на водные, неводные, расплавленные, полимерные, матричные и неорганические твёрдые. В последние годы всё более широкое применение находят ТХИТ-электролиты на основе неводных в основном органических соединений и расплавленных электролитов.

Основное назначение электролита – обеспечение электродных реакций участвующими в них ионами и молекулами. От природы электролита зависит растворимость и структура твердофазных продуктов разряда. Поэтому электролит оказывает влияние на концентрационную поляризацию, на пассивацию электродов при разряде, что в конечном итоге сказывается на энергоёмкости источника тока [2, 3].

АЛГОРИТМ РАЗРАБОТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В работе [4] предложен общий алгоритм поиска функциональных материалов на основе многокомпонентных солевых систем и пример его реализации для поиска теплоаккумулирующих составов [5]. Блок-схема алгоритма (рис. 1) включает несколько этапов (обозначение этапа – Э; процедуры на этапе – П; P_i^j – процедура j этапа i). Рассмотрим краткое описание алгоритма:

Э1. Постановка задачи

$P_1^1 \dots P_1^2$ (P_1^{1-2}). Получить вещество (смесь, смеси веществ) с регламентируемыми свойствами (свойством) комбинацией неорганических веществ (простых, сложных).

Э2. База данных (БД)

P_2^{1-i} . Сформировать базу данных из термодинамических, термических, физических, транспортных и т. д. свойств простых веществ, соединений и смесей. Единая БД необходима для поиска составов различного назначения.

Э3. Техническое задание (ТЗ)

P_3^1 . Сформировать перечень параметров (свойств), которыми должны обладать разрабатываемые смеси для составов многоцелевого назначения.

P_3^2 . Составить перечень параметров для каждого конкретного состава (электролита ХИТ, теплоаккумулирующего и т. д.) отдельно.

P_3^3 . Определить номера свойств для составов многоцелевого назначения и конкретные цифровые значения.

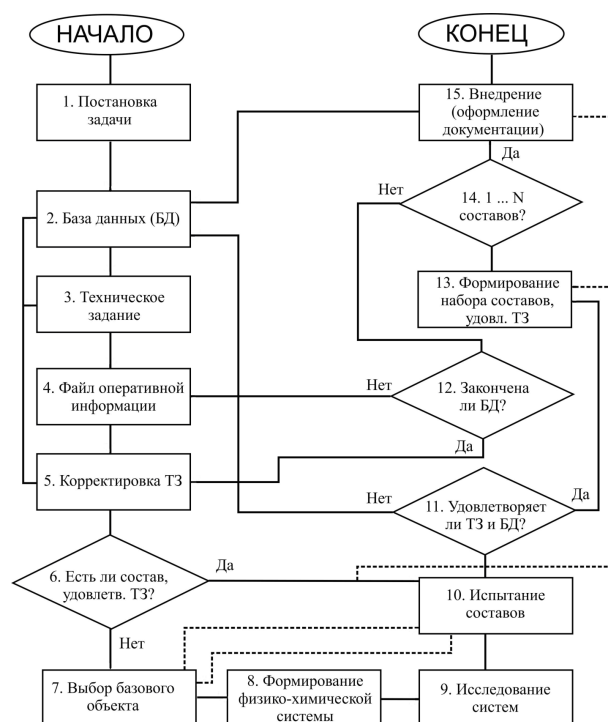


Рис. 1. Блок-схема общего алгоритма разработки многокомпонентных композиций

Э4. Файл оперативной информации

P_4^1 . Сформировать из БД (Э2) вещества, удовлетворяющие ТЗ (вариант 1).

P_4^2 . Создать массивы данных $M_i \dots M_j$ для составов различного назначения (вариант 2).

Э5. Корректировка ТЗ

P_5^1 . Провести ранжирование параметров для массивов $M_i \dots M_j$.

P_5^2 . Установление уступок (Δf , $\Delta \varphi$) в свойствах f , φ технического задания.

P_5^3 . Дополнение массивов $M_i \dots M_j$ (Э3) простыми веществами и соединениями из БД.

Э6. Есть ли состав, удовлетворяющий ТЗ?

P_6^1 . При наличии составов провести измерение физико-химических свойств (перейти к Э10, P_{10}^1). Если состав полностью удовлетворяет ТЗ, то перейти к Э13 или Э15.

P_6^2 . Провести испытание в устройствах (Э10, P_{10}^2) или модельных установках. Перейти к Э7–Э10, если БД не содержит составов, удовлетворяющих техническому заданию.

Э7. Выбор базового объекта (объектов)

P_7^1 . Выбрать из БД состав (составы), наиболее близкий (близкие) по технической сущности (физико-химическим свойствам).

P_7^2 . Провести испытание базового объекта на предмет получения (I) недостающих свойств и дополнить (II) полученными данными сведения о базовом объекте ($\text{Э}10$, P_{10}^1).

Э8. Формирование физико-химической системы

Этот этап является наиболее ответственным, так как окончательные результаты будут определяться правильно выбранным исходным объектом.

Э9. Исследование системы (систем)

С учётом физико-химических принципов синтеза функциональных материалов, предложенных в [4], изучаются физико-химические системы и выявляются один или несколько функциональных составов.

Э10. Испытание составов

Выявленные на Э9 составы проходят испытание:

- P_{10}^1 . Исследование физико-химических свойств.
- P_{10}^2 . Проверка работоспособности на модельных или действующих установках.

Э11. Удовлетворяет ли состав ТЗ и БД?

В случае если испытанный состав удовлетворяет ТЗ, перейти к Э13. Если не удовлетворяет – перейти к Э12.

Э12. Закончена ли база данных?

В случае если исчерпана база данных, перейти к Э5 – корректировка ТЗ; затем пополнить БД. Если БД не закончена, перейти к Э4.

Э13. Формирование набора составов, удовлетворяющих ТЗ

Используя принцип стабильного многообразия, сформировать набор составов со свойствами, удовлетворяющими ТЗ.

Э14. 1...N-составов?

При накоплении 1...N-составов перейти к оформлению документации (внедрение, Э15) и пополнить базу данных (Э2).

Рассмотрим основные этапы реализации алгоритма для разработки электролитов ХИТ (этапы обо-

значим через Э; процедуры П; например, P_1^2 – процедура 2 этапа 1).

Э1. Постановка задачи

Разработать электролиты тепловых ХИТ.

Э2. База данных (БД)

P_9^1 . Расплавляемые электролиты.

В качестве электролитов в ТХИТ используют расплавленные соли, которые при температуре окружающей среды в твёрдом состоянии являются диэлектриками (их ионная проводимость $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ См/м). Саморазряд ТХИТ при обычных температурах практически отсутствует, они имеют длительный срок хранения: по данным разных фирм от 10 до 25 лет.

Электрическая проводимость ионных расплавов весьма велика, что объясняется как гораздо более высокой концентрацией ионов по сравнению с растворами (отсутствие растворителя), так и более высокой рабочей температурой. Температура плавления большинства ионных солей составляет несколько сот градусов. Температуры плавления некоторых индивидуальных электролитов и удельная электрическая проводимость при двух температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Электрическая проводимость расплавленных электролитов [1, 6]

Электролит	Температура плавления, К	Удельная электрическая проводимость, $\text{а}, \text{Ом}^{-1}/\text{см}^{-1}$
LiCl	883	5.864 (910) 6.308 (1000)
NaCl	1073	3.660 (1100) 3.954 (1200)
KCl	1043	2.203 (1060) 2.396 (1140)
CaCl ₂	1055	2.059 (1060) 2.412 (1140)
MgCl ₂	937	1.038 (1000) 1.274 (1120)
Li ₂ CO ₃	891	4.097 (1010) 4.808 (1100)
Na ₂ CO ₃	1127	2.900 (1140) 3.288 (1240)
K ₂ CO ₃	1169	2.053 (1180) 2.342 (1280)

Примечание. В скобках приведена температура в градусах Кельвина.

Видно, что максимальную электрическую проводимость имеют соли лития и что при повышении температуры а каждой соли возрастает.

Э3. Техническое задание (ТЗ)

Ионные расплавы имеют ряд характерных особенностей:

– в отличие от кристаллов, в ионных расплавах существует только ближний порядок распределения частиц;

– тепловое движение частиц (ионов) в этих средах аналогично их движению в твёрдом кристаллическом состоянии, хотя в расплавах нет дальнего порядка распределения частиц. Большую часть времени частицы пребывают в фиксированном месте, лишь частицы, обладающие достаточной кинетической энергией, совершают перескоки в новое квазиравновесное положение;

– смеси имеют более низкую температуру плавления, чем индивидуальные соли;

– с повышением температуры электропроводность ионных расплавов возрастает значительно, чем у водных и апротонных или твёрдых электролитов, так как в расплавах соли они диссоциируют на свободные ионы и автокомплексы и расплавы являются своего рода новым типом растворителя;

– подвижность ионов в расплавах солей, щелочей и оксидов определяется не размерами гидратированных ионов, как в водном или в другом растворителе, а размером собственного иона, поэтому в расплавленных электролитах максимальную электрическую проводимость имеют, как показано выше, галогениды лития [1, 6].

Электролиты ХИТ, работающие при низких, средних и высоких температурах, характеризуются рядом параметров, которые могут быть заданы в общем виде (табл. 2).

Определяющими являются параметры (в конкретных числовых значениях): $\alpha = 1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $t_{\text{пл}} = 250\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, $U_p = 1.3 \text{ В}$, термическая стойкость (ТС) формульный вес g этих параметров $\sim 70\%$ от параметров, приведённых в табл. 2; совокупность всех параметров принимаем за 100% , а $g(\alpha) = 30\%$; $g(t) = 20\%$; $g(U_p) = 10\%$; $g(\text{ТС}) = 10\%$.

Далее рассмотрим важный этап 8 – формирование физико-химической системы.

Э8. Формирование физико-химической системы

Для понижения рабочей температуры электролитов используют обычно смеси солей, имеющие более низкую температуру плавления, чем индивидуальные компоненты. При разработке композиций на основе многокомпонентных систем (МКС), в том числе электролитов ХИТ, необходимо учитывать следующие принципы (проводить в соответствии с процедурами): отбор по f -параметрам ТЗ простых

веществ, индивидуальных веществ, двойных, тройных и т. д. соединений.

Таблица 2

Общие требования к электролитам ХИТ

Свойство	Общее значение параметра
Электропроводность α , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Максимум
Температура плавления $T(t)$, $\text{K}(^\circ\text{C})$	Минимум
Напряжение разложения U , В	Максимум
Термическая стойкость (хим. активность)	Максимум (минимум)
Изменение объёма при плавлении, %	Минимум
Удельная энтальпия плавления, кДж/кг	Минимум
Удельная теплоёмкость C_p , $\text{кДж/кг}\cdot\text{K}$	Максимум
Теплопроводность λ , $\text{Вт/м}\cdot\text{K}$	Максимум
Вязкость μ , Па·с	Минимум
Давление насыщенных паров p , Па ($T_{\text{кип}} 1100\text{...}1200 \text{ }^\circ\text{C}$)	Минимум
Гигроскопичность x , %	Минимум
Токсичность (ПДК мг/м^3 ; мг/л ; мг)	Минимум
Время хранения, лет (месяцев)	Максимум
Широкая область концентраций с $T_1\text{...}T_2$	Максимум
Растворимость материала контейнера	Минимум
Технология	Простота получения и заправка ХИТ

Π_8^1 . Выразить двойные, тройные соединения в виде индивидуальных веществ, например: $K^I K^{II} A_2 \rightleftharpoons K^I A + K^{II} A$; $K^I K^{II} K^{III} A_3 \rightleftharpoons K^I A + K^{II} A + K^{III} A$; $K_2 A^I A^{II} \rightleftharpoons K A^I + K A^{II}$ и т. д., где K – катион, A – анион.

Π_8^2 . Сформировать катион-анионный состав с учётом простых веществ: $K_1, K_2, \dots, K_i \parallel A_1, A_2, \dots, A_j + nP$ (P – простое вещество). Если использовать только соли (без простых веществ), то возможны следующие варианты.

Вариант 1. Сформировать катион-анионный состав на основе известных в научной и патентной литературе данных:

а) $K_1, K_2, \dots, K_i \parallel A_1, A_2, \dots, A_j$ – без учёта свойств;

б) $K_1, K_2, \dots, K_q \parallel A_1, A_2, \dots, A_r$ – из БД с учётом заданных свойств от 1 до f .

Вариант 2. Метод полного перебора.

2.1. Сформировать катион-анионный состав для каждого свойства от 1 до f .

2.2. Определить число повторений каждого катиона (S_K) и аниона (S_A) в веществах, удовлетворяющих свойствам создаваемой композиции:

$$S_K = \sum_{i=1}^n \delta_i(i = \overline{1, n});$$

$$S_A = \sum_{j=1}^m \delta_j(j = \overline{1, m}),$$
(1)

где $\delta_i(\delta_j) \begin{cases} = 0 - \text{не учитывая катион (анион);} \\ = 1 - \text{учитывая катион (анион).} \end{cases}$

2.3. Умножить S_K и S_A на формульный вес g каждого свойства:

$$\varphi_K = S_K \cdot g^i; \varphi_A = S_A \cdot g^j; \quad (2)$$

$$\varphi_K = \sum_{i=1}^n \delta_i(i = \overline{1, n}) \cdot g^i;$$

$$\varphi_A = \sum_{j=1}^m \delta_j(j = \overline{1, m}) \cdot g^j. \quad (3)$$

Однако проще пользоваться величинами чисел повторений катиона и аниона.

2.4. Включить катион или анион в систему, если выполняются соотношения

$$\frac{S_K}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i(i = \overline{1, n})}{n} \geq 0.6;$$

$$\frac{S_A}{m} = \frac{\sum_{j=1}^m \delta_j(j = \overline{1, m})}{m} \geq 0.6. \quad (4)$$

2.5. Записать систему $K_1, K_2, \dots, K_r \parallel A_1, A_2, \dots, A_q$ и определить число составляющих её компонентов: $r + q - 1$ (r – номер катиона (число катионов), q – номер аниона (число анионов)). Число веществ C , составляющих систему, равно $C = r \cdot q$ (число вершин модели системы).

Вариант 3. Метод направленного перебора.

Возможно формирование системы по методу, изложенному в [4]. Однако для указанной цели необходимо владение сложным математическим аппаратом. Предлагаемый в пособии метод сравнительно прост.

3.1. Выбрать из БД вещества согласно следующей последовательности: $C^1 > C^2 > C^3 > \dots C^i$. Причём может быть $C^1 \approx C^2(C^3)$.

3.2. Записать систему в виде катионного и анионного состава и определить её компонентность.

Наиболее рациональным из трёх вариантов является третий, который практически эквивалентен

варианту 2, но более прост и отличается меньшей трудоёмкостью.

Сформировать систему для поиска составов разнообразного назначения. В отличие от соотношений $\frac{S_K}{n}$ и $\frac{S_A}{m} \geq 0.6$ необходимо включать катионы и анионы только при полном их наличии во всех системах.

По методу направленного перебора [4] с использованием основных параметров (α , $T_{пл}$, U_p , термическая стойкость) выбрана для поиска электролитов 11-компонентная галогенидная система, включающая 8 катионов, 4 аниона – Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba \parallel F, Cl, Br, I – 32 вещества для низких, средних и высоких температур. Кроме указанных компонентов, в электролиты в качестве добавок могут входить метаванадаты, хроматы, карбонаты, нитраты лития, натрия и калия и некоторые другие соли.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ СИСТЕМ

Э9. Исследование систем

В рамках общего алгоритма разработки многокомпонентных солевых композиций для синтеза электролитов ХИТ при исследовании систем можно пользоваться подалгоритмом, приведённым в [7].

П₅¹. Некоторые фазовые диаграммы и составы, используемые на их основе (мол. %), с указанием температур плавления приведены в [1, 7, 8].

П₅². Рассмотрим выделение низкоплавких областей в трёх-, четырёх- и пятикомпонентных системах, входящих в 11-компонентную систему Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba \parallel F, Cl, Br, I. В качестве модельных возьмём системы Li, K, Cs \parallel Cl; Li, K, Rb, Cs \parallel Cl и Li, Na, K, Rb, Cs \parallel Cl, изученные в [9, 10].

Система Li, K, Cs \parallel Cl. Вначале в системе выявлены состав и температура плавления эвтектики E 262: 57.5 мол. % LiCl, 16.5 мол. % KCl, 26 мол. % CsCl [9, 11]. В системе необходимо ограничить составы на концентрационном треугольнике, имеющие температуру плавления 300 °С. По первому варианту выделены 3 области на каждом разрезе с максимальным температурным градиентом: LiCl $\rightarrow E$ (область составов Ec), KCl $\rightarrow E$ (область Ea) и $E \rightarrow \text{LiCs}_2\text{Cl}_3$ (область Eb). По второму варианту соединением точек a , b и c получен треугольник, составы сплавов которого имеют температуры плавления от 262 до 300 °С (рис. 2).

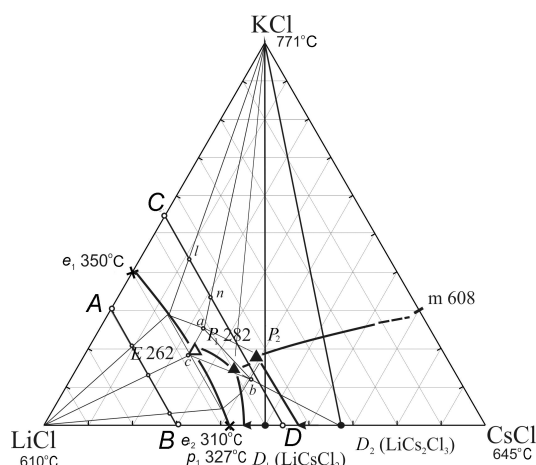


Рис. 2. Выделение низкоплавкой области с температурой плавления 262...300 °С в тройной системе Li, K, Cs || Cl

Система LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄. Входит в объект исследования – четырёхкомпонентную систему из галогенидов, сульфата и хромата лития. Обзор литературы показал, что все системы ограничения исследованы ранее разными авторами [1–5]. Четырёхкомпонентную систему образуют шесть двухкомпонентных систем, пять из которых относятся к системам с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и практически нерастворимы в твёрдом, т.е. их компоненты образуют между собой эвтектики. В шестой системе Li₂SO₄–Li₂CrO₄ образуются твёрдые растворы с минимумом, которые распадаются в системах большей мерности. Трёхкомпонентные системы относятся к системам эвтектического типа плавления. Результаты экспериментального исследования трёхкомпонентной системы ограничения LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄ и четырёхкомпонентной системы LiF–LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄ представлены в настоящей работе.

Системы исследованы методом дифференциального термического анализа. Датчиком температуры служила Pt – Pt/Rh (10% Rh) термопара, в качестве регистрирующего прибора использовали автоматический потенциометр КСП-4. Индифферентным веществом служил свежeproкалённый Al₂O₃. Скорость охлаждения образцов составляла 12...15 °С/мин. Система исследована в интервале температур от 300 до 900 °С. Все составы выражены в мольных процентах, температуры – в градусах Цельсия. Масса навесок 0.2 г. Исходные реактивы квалификаций «ос.ч.» (Li₂SO₄), «х.ч.» (LiCl), «ч.д.а.» (LiF), «ч.» (Li₂CrO₄) были предварительно прокалены или переплавлены (LiCl). Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [12].

Определение удельной энтальпии плавления эвтектического состава произведено методом количественного ДТА [13]. Снимали по три кривых охла-

ждения исследуемого эвтектических составов и эталонного вещества (K₂Cr₂O₇, полиморфный переход при 397 °С, 125.2 кДж/кг).

Планирование эксперимента в трёхкомпонентной системе LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [14]. Для экспериментального изучения методом ДТА в системе LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄ выбран и исследован политермический разрез SV в поле кристаллизации хлорида лития (рис. 3). Экспериментально установлено, что при добавлении хлорида лития происходит распад твёрдых растворов на основе сульфата и хромата лития.

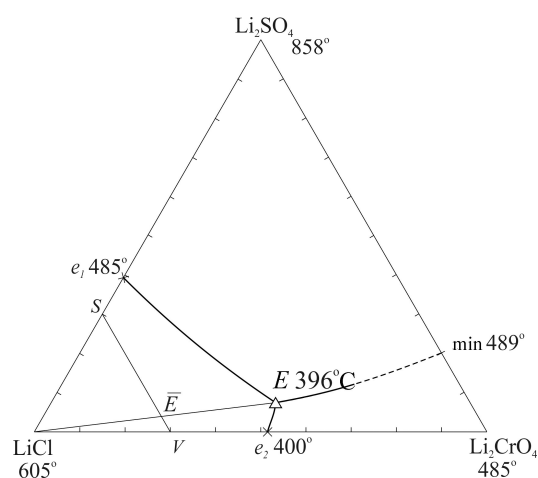


Рис. 3. Концентрационный треугольный диаграмм трёхкомпонентной системы LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄

Из *T-x* диаграммы политермического разреза (рис. 4) определена проекция трёхкомпонентной эвтектической точки \bar{E} на плоскости разреза SV, а также соотношение концентраций компонентов Li₂SO₄ и Li₂CrO₄ в тройной эвтектике и температура плавления тройной эвтектики (396 °С).

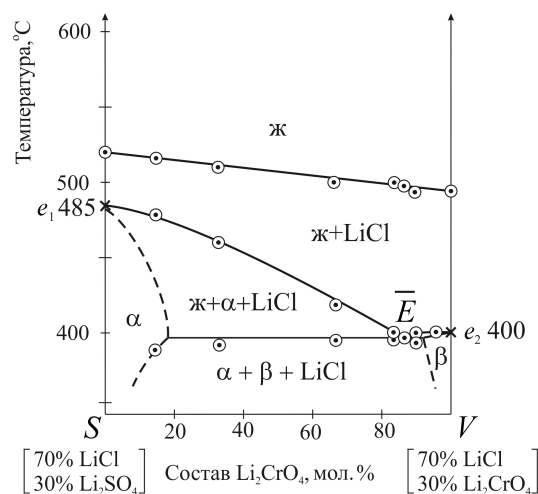


Рис. 4. *T-x* диаграмма политермического разреза SV трёхкомпонентной системы LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄

Исследованием невариантного разреза (рис. 5), соединяющего вершину компонента LiCl с проекцией трёхкомпонентной эвтектики \bar{E} на разрезе SV , определён состав (мол.%) 43.0 LiCl, 7.6 Li₂SO₄, 49.4 Li₂CrO₄ трёхкомпонентной эвтектики.

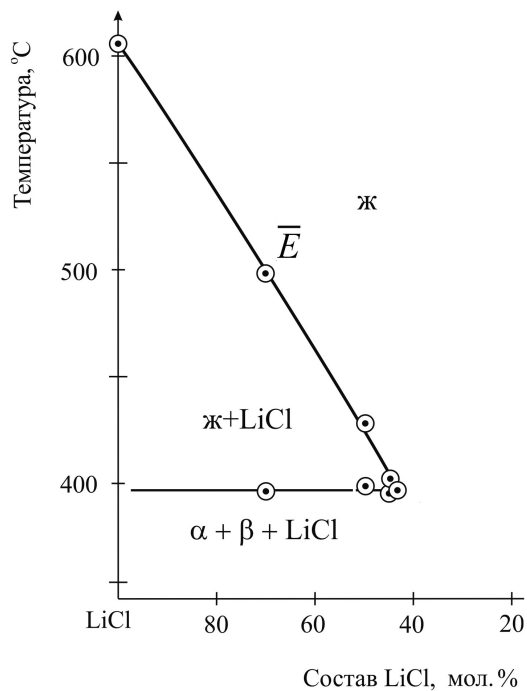


Рис. 5. T - x диаграмма невариантного разреза трёхкомпонентной системы LiCl–Li₂SO₄–Li₂CrO₄

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии [12] определена удельная энтальпия плавления эвтектического состава, которая равна 290 кДж/кг.

Трёхкомпонентная система LiCl–LiVO₃–Li₂MoO₄ [25]. Система является эвтектической. Тройная эвтектическая точка отвечает составу 49.5 мол. % LiCl, 33.7 мол. % LiVO₃ и 16.8 мол. % Li₂MoO₄ с температурой плавления 440 °С. В системе разграничены поля кристаллизации фаз (рис. 6), соответствующие исходным компонентам: LiCl, LiVO₃ и Li₂MoO₄.

В простых эвтектических четырёхкомпонентных и пятикомпонентных системах, а также в системах с соединением инконгруэнтного плавления верхние и нижние границы свойств (температура плавления эвтектик, плотность, вязкость, электропроводность и т.д.) сходятся в четырёх- и пятикомпонентных эвтектиках (рис. 7, 8). В четырёхкомпонентных, взаимных и не взаимных системах с наличием одного и более соединений конгруэнтного плавления свойства составов расплавов четырёх- и пятикомпонентных эвтектик имеет некоторый диапазон [5, 7, 8] (рис. 9).

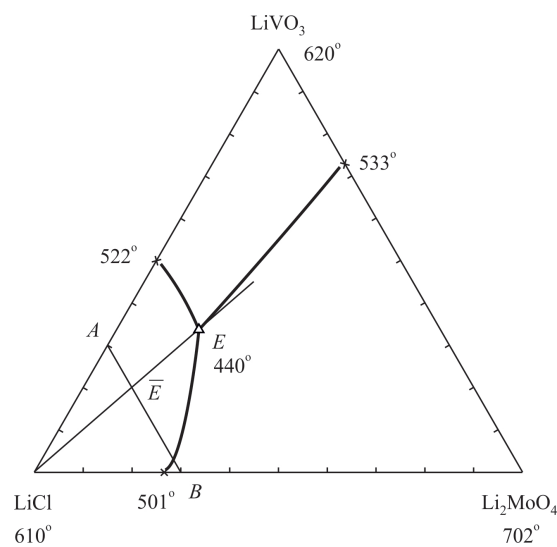


Рис. 6. Концентрационный треугольник трёхкомпонентной системы LiCl–LiVO₃–Li₂MoO₄

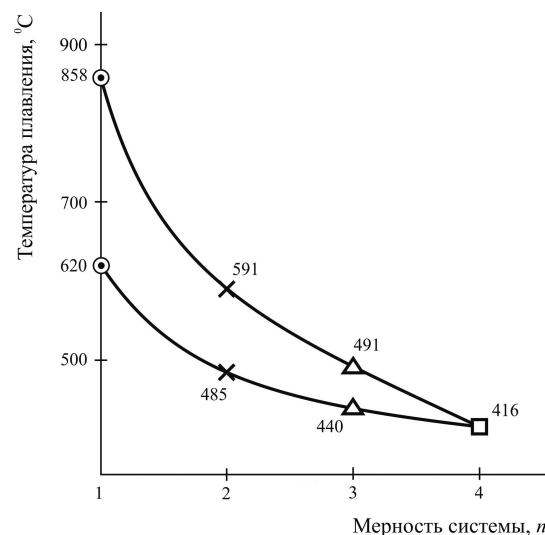


Рис. 7. Нижние и верхние границы изменения температур плавления эвтектик в системе Li||F, VO₃, MoO₄, SO₄

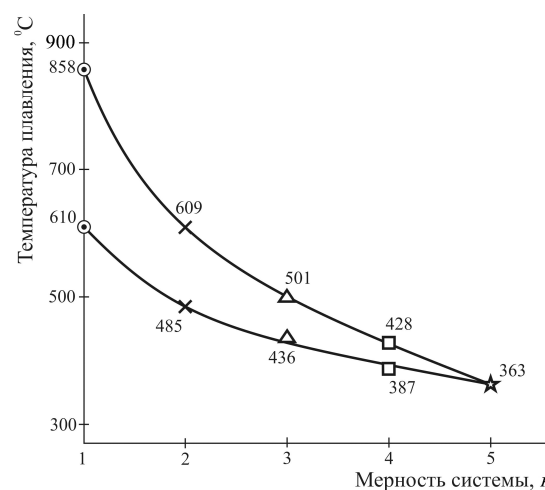


Рис. 8. Нижние и верхние границы изменения температур плавления эвтектик в системе Li||F, Cl, VO₃, MoO₄, SO₄

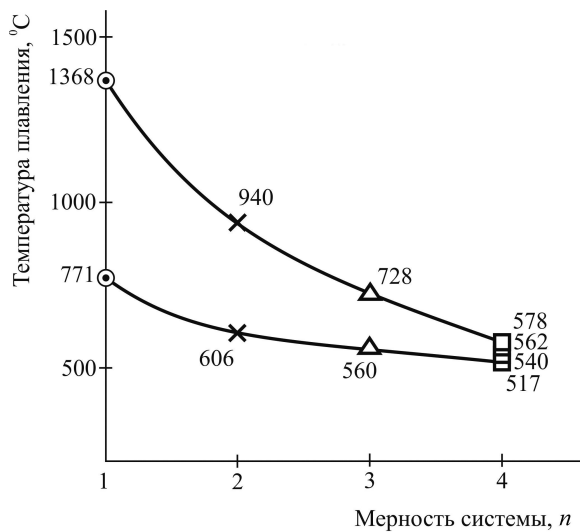


Рис. 9. Нижние и верхние границы изменения температур плавления эвтектик в системе Na, K, Ba||F, Cl

Система Li, K, Rb, Cs || Cl. Вначале рядом политермических сечений выявлен состав четырёхкомпонентной эвтектики E^{\square} 256 °С, мол. %: 54.0 % LiCl + 15.3 % KCl + 9.0 % RbCl + 20.8 % CsCl; мас. %: 28.9 % LiCl + 14.2 % KCl + 13.5 % RbCl + 43.4 % CsCl [10].

На рис. 10 показано выделение областей составов с температурой плавления от 256 до 300 °С ($A_1B_1C_1D_1$), до 350 °С ($A_2B_2C_2D_2$), до 400 °С ($A_3B_3C_3D_3$) на разрезах E^{\square} – LiCl, E^{\square} – NaCl, E^{\square} – KCl, E^{\square} – RbCl (рис. 11). В табл. 3 приведены составы вершин тетраэдров (на рис. 11 указан тетраэдр $A_3B_3C_3D_3$) с температурами плавления не выше 300, 350 и 400 °С на разрезах с максимальным температурным градиентом [9].

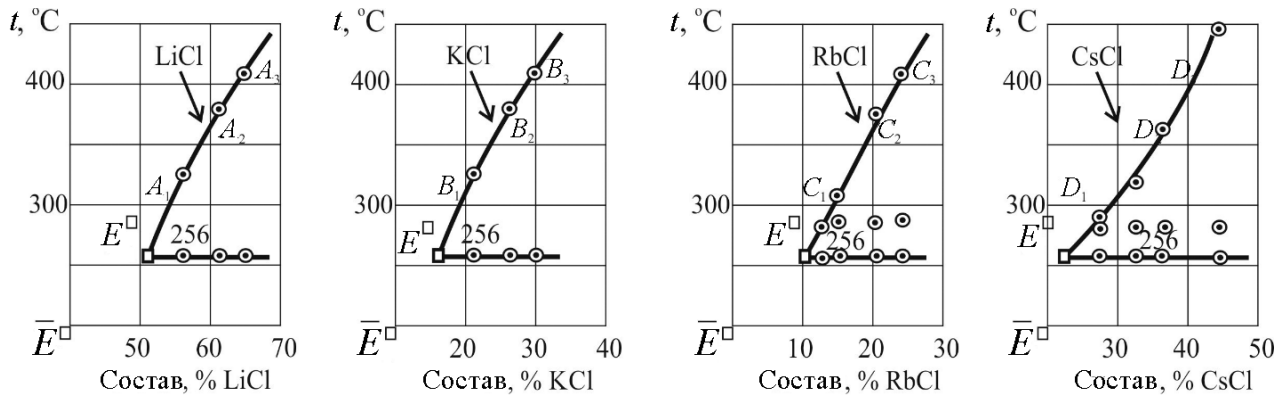


Рис. 10. T - x диаграмма разрезов $E^{\square} \rightarrow MCl$ (M – Li, K, Rb, Cs) системы Li, K, Rb, Cs || Cl: LiCl – E^{\square} (33.92 % KCl + 19.96 % RbCl + 46.12 % CsCl); KCl – E^{\square} (64.82 % LiCl + 10.63 % RbCl + 24.55 % CsCl); RbCl – E^{\square} (60.33 % LiCl + 16.81 % KCl + 22.86 % CsCl); CsCl – E^{\square} (69.32 % LiCl + 19.32 % KCl + 11.36 % RbCl).

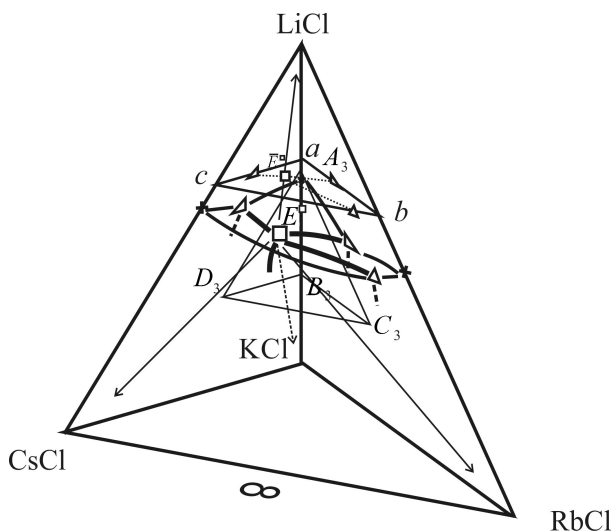


Рис. 11. Определение эвтектической точки E^{\square} 256 °С в системе Li, K, Rb, Cs || Cl

Таблица 3

Составы вершин тетраэдров кристаллизации с температурами 300, 350 и 400 °С в системе Li, K, Rb, Cs || Cl

Тетраэдр	Вершина	Температура плавления, °С	Состав, мол. %			
			LiCl	KCl	RbCl	CsCl
$A_1B_1C_1D_1$	A_1	300	58.0	14.3	8.4	19.3
	B_1	300	51.9	20.0	8.5	19.6
	C_1	300	49.2	13.7	18.5	18.6
	D_1	300	44.7	12.5	7.3	35.5
$A_2B_2C_2D_2$	A_2	350	62.0	12.9	7.6	17.5
	B_2	350	48.6	25.0	8.0	18.4
	C_2	350	45.6	12.7	24.5	17.2
$A_3B_3C_3D_3$	D_2	350	38.8	10.8	6.4	44.0
	A_3	400	66.5	11.4	6.7	15.4
	B_3	400	45.4	30.0	7.4	17.2
	C_3	400	41.9	11.7	30.5	15.9
	D_3	400	34.6	9.7	5.7	50.0

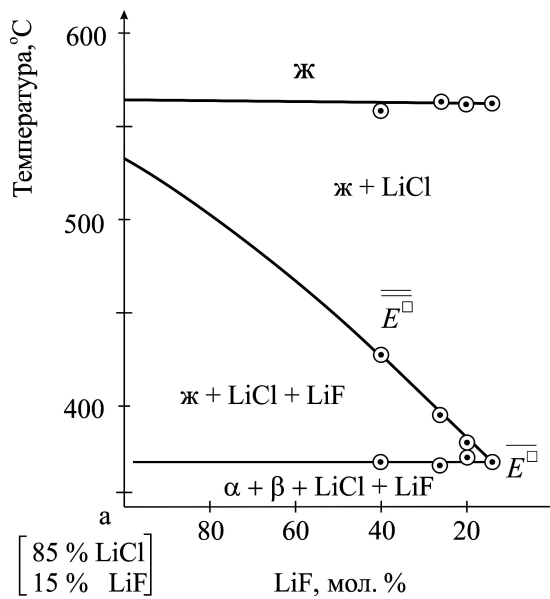


Рис. 16. T - x диаграмма политермического разреза $a - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ системы $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CrO}_4$

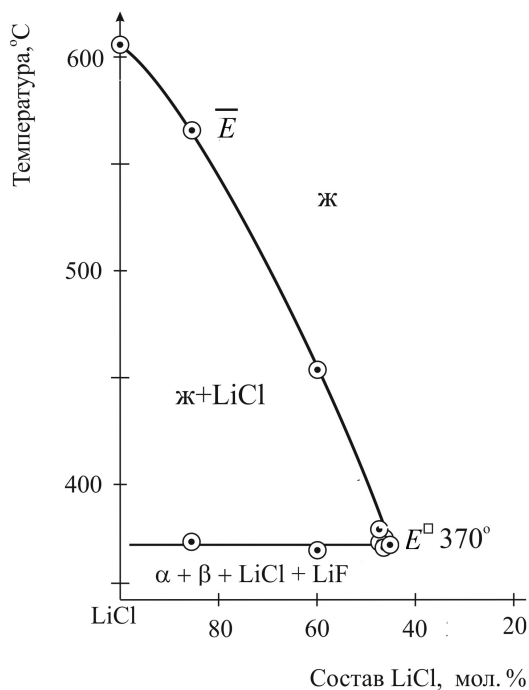


Рис. 17. T - x диаграмма невариантного разреза $\text{LiCl} - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ системы $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CrO}_4$

Удельная энтальпия плавления эвтектического состава, рассчитанная по результатам трёх измерений, составила 281 кДж/кг.

Пятикомпонентная система Li, Na, K, Rb, Cs || Cl. Прогноз температуры плавления пятикомпонентной эвтектики по формуле (5) [11, 15] показывает, что расчётное значение T_{E^*} ниже экспери-

ментального значения [10] (248 °C) на 24 °C:

$$T_{E^*} = \frac{T_E^2}{T_{E^{\square}}} = \frac{262^2}{307} = 224 \text{ °C.} \quad (5)$$

Для выявления в пятикомпонентной системе низкоплавких гиперобъёмов кристаллизации с температурами плавления составов 248...300 °C исследовано методом ДТА пять одномерных политермических разрезов $E^* - \text{MCl}$ (M – Li, Na, K, Rb, Cs) – разрезов с максимальным температурным градиентом [9]. На рис. 18, 19 изображены данные разрезы, на которых указаны составы с температурами плавления 300 °C (a' , b' , c' , d' , e') и 350 °C (a , b , c , d , e), а в табл. 4 приведены вершины пентагонов. Как видно из табл. 4, составы, отвечающие вершинам пентагонов, содержат максимальные значения содержания LiCl и минимальные (кроме состава b) – NaCl.

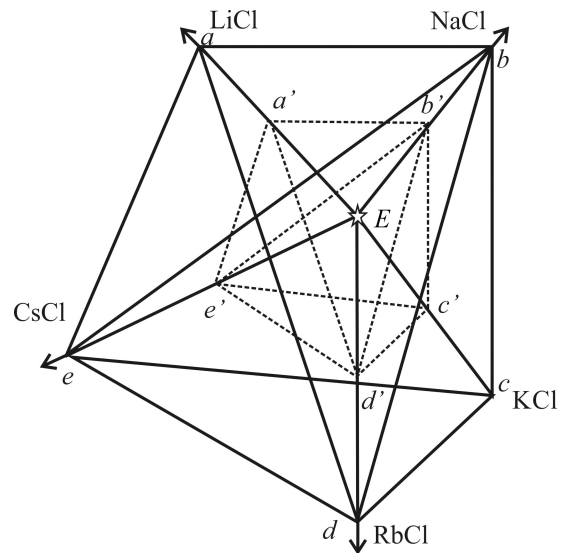


Рис.18. Схема расположения гиперобъёмов кристаллизации $a'b'c'd'e'$ (300 °C), $abcde$ (350 °C) пятикомпонентной системы $\text{Li, Na, K, Rb, Cs} \parallel \text{Cl}$

Таблица 4

Составы вершин пентагонов $a'b'c'd'e'$ и $abcde$ системы $\text{Li, Na, K, Rb, Cs} \parallel \text{Cl}$

Точки	Состав, мол. %				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
a'	56.5	2.6	16.8	6.7	17.4
A	62.0	2.3	14.7	5.8	15.2
b'	48.2	7.5	18.2	7.2	18.9
B	45.8	12.0	17.3	6.9	18.0
c'	48.1	2.9	23.0	7.2	18.8
c	45.9	2.7	26.5	6.9	18.0
d'	47.8	2.9	18.1	12.5	18.7
D	41.8	2.5	15.8	23.5	16.4
e'	45.7	2.7	17.3	6.8	17.5
E	40.6	2.4	15.4	6.1	35.5

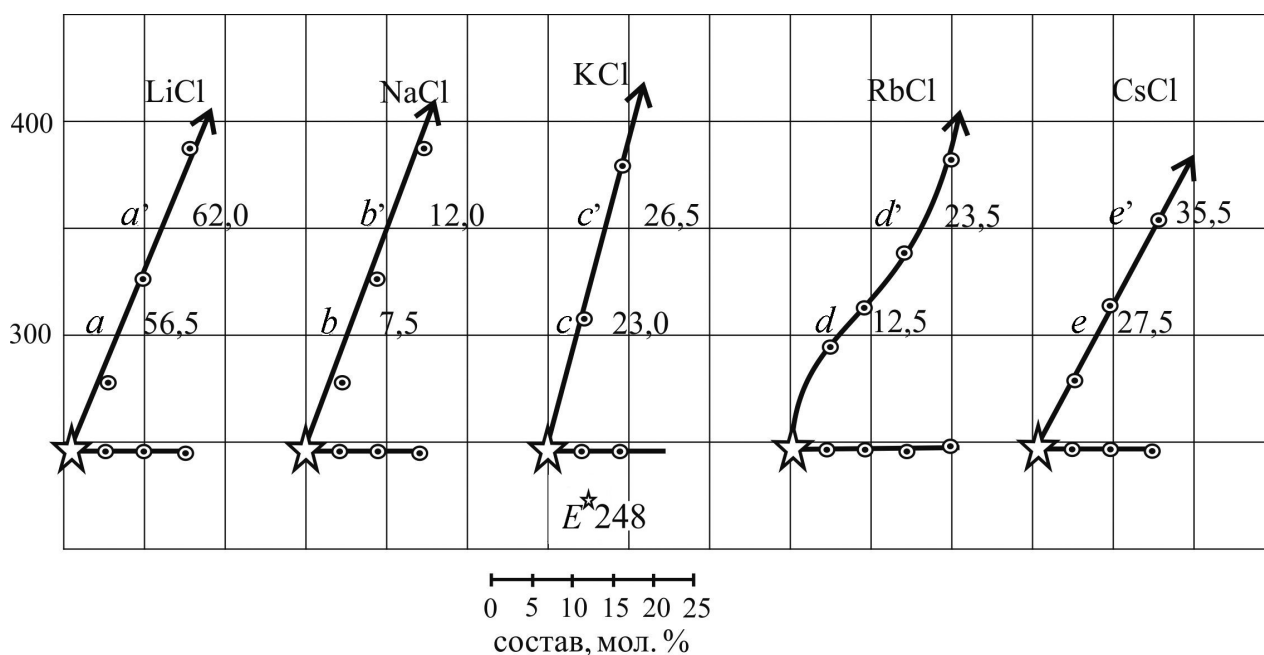


Рис. 19. T - x диаграммы сечений $E^* - MCl$ ($M - Li, Na, K, Rb, Cs$) системы $Li, Na, K, Rb, Cs \parallel Cl$

Э10. Испытание составов

Π_{10}^1 . Составы на основе галогенидных систем.

Для эвтектических составов систем $Li, K, Cs \parallel Cl$; $Li, K, Rb, Cs \parallel Cl$; $Li, Na, K, Cs \parallel Cl$ и $Li, Na, K, Rb, Cs \parallel Cl$ определены значения удельной электропроводности, плотности и вязкости в интервале температур 300–600 °C (табл. 5–8) [9].

Π_{10}^2 . Другие типы систем для электролитов ХИТ.

В табл. 9 приведены электролиты, разработанные в лаборатории физико-химического анализа Самарского государственного технического университета, на некоторые из них получены патенты [16–24].

Таблица 5

Значения плотности, электропроводности и вязкости эвтектического состава системы $Li, K, Cs \parallel Cl$ в интервале 300–600 °C

Температура, °C	Свойство, единица измерения		
	Удельная электрическая проводимость κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Вязкость $\mu \cdot 10^3$, Па·с
300	1.66	2.216	21.8
350	1.76	2.181	14.8
400	1.91	2.147	9.2
450	2.03	2.112	5.5
500	2.18	2.078	3.1
550	2.35	2.044	1.75
600	2.56	2.009	0.92

Таблица 6

Значения плотности, электропроводности и вязкости эвтектического состава системы $Li, Na, K, Cs \parallel Cl$ в интервале 300–600 °C

Температура, °C	Свойство, единица измерения		
	Удельная электрическая проводимость κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Вязкость $\mu \cdot 10^3$, Па·с
300	2.16	–	20.5
350	2.20	2.203	11.35
400	2.17	2.169	5.35
450	2.37	2.135	3.24
500	2.51	2.101	2.09
550	2.80	2.067	1.54
600	3.00	2.033	1.39

Таблица 7

Значения плотности, электропроводности и вязкости эвтектического состава системы $Li, K, Rb, Cs \parallel Cl$ в интервале 300–600 °C

Температура, °C	Свойство, единица измерения		
	Удельная электрическая проводимость κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Вязкость $\mu \cdot 10^3$, Па·с
300	1.94	–	18.8
350	2.01	2.185	12.7
400	2.08	2.151	7.8
450	2.17	2.118	4.65
500	2.27	2.084	2.92
550	2.38	2.051	2.15
600	2.48	2.018	1.84

Таблица 8

Значения плотности, электропроводности и вязкости эвтектического состава системы Li, Na, K, Rb, Cs || Cl в интервале 300–600 °С

Температура, °С	Свойство, единица измерения		
	Удельная электрическая проводимость κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Вязкость $\mu \cdot 10^3$, Па·с
300	1.74	2.224	19.4
350	1.85	2.189	10.9
400	1.96	2.163	5.7
450	2.08	2.137	3.25
500	2.23	2.100	2.22
550	2.35	2.074	1.69
600	2.48	2.038	1.45

Таблица 9

Электролиты ХИТ

Система	Состав	Температура плавления, °С
KBr–LiVO ₃ –KVO ₃	33.26...35.20 LiVO ₃ + + 4.79...7.72 KBr + + 57.08...61.1 KVO ₃	329...333 [14]
LiBr–Li ₂ MoO ₄ – Li ₂ WO ₄ –KBr	68.97...71.83 LiBr + + 24.84...25.42 KBr + + 0.47...5.06 Li ₂ MoO ₄ + + 0.30...3.10 Li ₂ WO ₄	323...327 [15]
LiF–LiBr–LiVO ₃ – Li ₂ MoO ₄	5.8...6.3 LiF + + 45.5...47.5 LiBr + + 40.4...42.4 LiVO ₃ + + 6.1...8.2 Li ₂ MoO ₄	394 [16]
LiF–LiBr–LiVO ₃ – Li ₂ MoO ₄ –Li ₂ SO ₄	0.9...1.1 LiF + + 30.1...30.7 LiBr + + 29.4...31.5 LiVO ₃ + + 29.3...32.1 Li ₂ MoO ₄ + + 7.5...7.7 Li ₂ SO ₄	372 [17]
LiCl–LiBr–LiVO ₃ – Li ₂ MoO ₄	4.2...4.3 LiCl + + 30.6...31.5 LiBr + + 29.9...30.3 LiVO ₃ + + 34.4...34.8 Li ₂ MoO ₄	389 [18]
LiBr–LiVO ₃ – Li ₂ MoO ₄ –Li ₂ SO ₄	30.4...31.0 LiBr + + 29.6...31.4 LiVO ₃ + + 29.7...32.3 Li ₂ MoO ₄ + + 7.7...7.8 Li ₂ SO ₄	376 [19]
KCl–LiCl–LiVO ₃ – Li ₂ MoO ₄	39.62...42.70 KCl + + 30.74...33.08 LiCl + + 15.89...20.32 LiVO ₃ + + 8.34...9.26 Li ₂ MoO ₄	336

П₁₀³. Испытания составов в ХИТ.

Жёсткие требования к химической стойкости электролитной среды усугубляются высокой агрессивностью применяемых активных электродных материалов и высокими температурами. Поэтому одним из регламентируемых свойств является температура плавления многокомпонентных систем. Наименьшее её значение достигается в точке эвтектики, поэтому наибольшее применение из множества

возможных ионопроводящих сред находят эвтектические смеси.

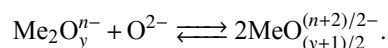
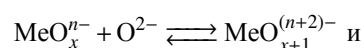
Одним из перспективных направлений использования солевых расплавов являются средне- и высокотемпературные химические источники тока с рабочей температурой 300 – 600 °С, в которых многокомпонентные системы играют роль электролитов [2].

Основная роль в развитии ХИТ отводится литиевым источникам тока [1–3]. Литий в качестве анода для ХИТ обладает двумя ценными свойствами – высоким отрицательным электродным потенциалом и низкой эквивалентной массой.

Литий-кислородный (воздушный) аккумулятор привлекает внимание ввиду высоких значений ЭДС и теоретической энергоёмкости электрохимических пар Li – O₂ и литий – воздух. При температуре 500–600 °С ЭДС таких пар составляет порядка 2.5 В, теоретическая энергоёмкость – 4.5 и 10.0 кВт·ч/кг соответственно [26].

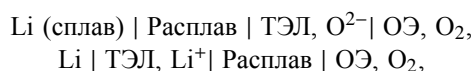
При рабочем напряжении 1.8–2.0 В, коэффициенте использования лития при разряде 60–70 % и массе лития 4–5 % от «массы» всей конструкции литий-воздушный аккумулятор может иметь практическую энергоёмкость более 200 Вт·ч/кг, что делает его перспективным для использования в электро-транспорте [27].

В отличие от других металл-воздушных источников тока более предпочтительным для литий-воздушного химического источника тока является высокотемпературный вариант, появляется возможность циклирования. Обязательным элементом такого аккумулятора должен быть оксидный или оксидно-галогенидный расплав с высокой растворимостью продукта реакции Li₂O, являющегося компонентом расплава, или электролит с высокими значениями констант кислотно-основных равновесий типа [27]:



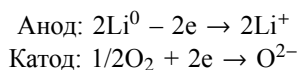
В расплаве, содержащем Li₂O, в равновесии с кислородом будут находиться пероксидные ионы O₂²⁻. Поэтому оба типа расплавов несовместимы с литиевым электродом и вторым обязательным компонентом аккумулятора должен быть твёрдый литийпроводящий электролит сепаратор [26, 27].

При всём многообразии вариантов аккумулятора их можно разделить на два основных:



где ТЭЛ, O^{2-} и ТЭЛ, Li^+ – твердоэлектролитные сепараторы с кислородно-ионной (например, стабилизированные ZrO_2 или Bi_2O_3) и литий-ионной проводимостью; ОЭ – оксидные электроды с электронной (дырочной) проводимостью [27].

При разряде ХИТ происходят следующие электродные реакции:



При заряде процессы идут в противоположном направлении. Теоретическая энергоёмкость электрохимической пары Li/O_2 4500 Вт·ч/кг, $Li/\text{воздух}$ – 10000 Вт·ч/кг (без учёта массы воздуха). Последняя система является самой высокоэнергоёмкой среди всех систем, которые можно реализовать на практике. Одной из основных трудностей при разработке таких ХИТ являются высокие требования, предъявляемые к расплавленному электролиту: электролит должен иметь только катионы лития, должен быть легкоплавким, иметь способность хорошо растворять оксид лития и обеспечивать приемлемые для практики скорости электродных процессов при ионизации – выделении кислорода.

С целью разработки расплавленных электролитов для описанного выше ХИТ выбрана система из хлорида, метаванадата, сульфата и молибдата лития. Выбор систем был обусловлен тем, что расплавленный электролит – оксидно-галогенидный расплав с высокой растворимостью продукта реакции Li_2O , являющегося компонентом расплава.

Определение удельной энтальпии плавления эвтектического состава произведено методом количественного ДТА. Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [22]. Расчёт удельной энтальпии плавления состава проводили по формуле

$$\Delta_m H_E = \Delta_t H_{эт} \cdot \frac{S_E}{S_{эт}} \cdot \frac{t_E}{t_{эт}}, 7 \text{ кДж/кг}, \quad (6)$$

где $\Delta_t H_{эт}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре к фазовому переходу исследуемого состава, кДж/кг; S_E , $S_{эт}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие плавлению эвтектического состава и фазового перехода эталонного вещества, соответственно; t_E , $t_{эт}$ – температуры плавления эвтектического состава и фазового перехода эталонного вещества, соответственно, °С. Окончательное значение энтальпии находили как среднее трёх измерений.

Расплавленный электролит на основе эвтектического состава 48.5% $LiCl$, 33.5% $LiVO_3$, 3.6%

Li_2SO_4 , 14.4% Li_2MoO_4 с температурой плавления 416 °С исследован в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Электрохимические измерения проводили в трёхэлектродной герметичной кварцевой ячейке в атмосфере кислорода. Рабочий электрод – полупогружённый иридиевый электрод из жести толщиной 0.2 мм и шириной 5 мм. Высоту мениска определяли катетометром. Метод исследования – коммутаторный гальваностатический. Потенциал электрода (перенапряжение) фиксировали осциллографом С9-8 с учётом омического падения напряжения. Поляризационные измерения проводили при 500 °С. Анодные поляризационные кривые снимали как в «чистом» расплаве, так и с добавками оксида лития (пероксида лития с пересчётом на оксид). Началом восстановления расплава считали точку перегиба на поляризационной кривой (резкое возрастание тока).

Поляризационные кривые приведены на рис. 20, 21. Катодные поляризационные кривые приведены в пересчёте на 1 см периметра электрода, «линейная плотность тока»; анодные – в пересчёте на 1 cm^2 площади электрода с учётом площади под мениском.

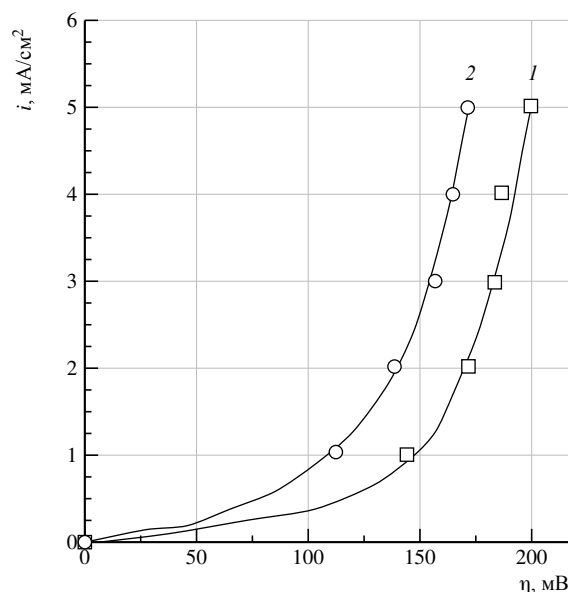


Рис. 20. Анодная поляризация иридиевого электрода при 500 °С: 1 – атмосфера кислорода; 2 – атмосфера кислорода + добавка оксида лития

«Линейная плотность тока» в исследуемом расплаве выше, чем в обычно применяемых расплавах $LiCl-Li_2CO_3$ (600 °С), $Li_2CO_3-K_2CO_3$ (650 °С), $LiCl-KCl$ (400 °С) в 2–3 раза. Этот факт позволяет считать, что реальный кислородный газодиффузионный электрод в литий-кислородном ХИТ обеспечит примерно такое же увеличение электрохимической активности.

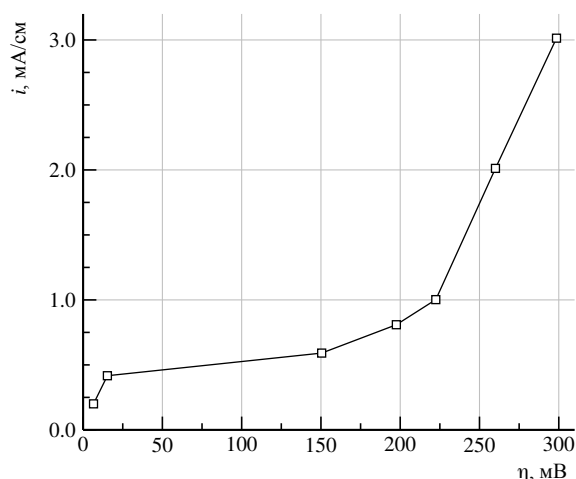


Рис. 21. Катодная поляризация иридиевого электрода при 500 °С (атмосфера кислорода)

Электрохимическая активность при анодном процессе резко возрастает при добавке оксид лития (рис. 20), что будет благоприятно сказываться на процессе заряда литий-кислородного (воздушно-го) аккумулятора. Восстановление электролита при катодном процессе начинается при поляризации 200 мВ (рис. 21), что достаточно для эффективной работы ХИТ.

Результаты исследований показывают, что предложенный состав электролита имеет приемлемые для работы высокотемпературных литий-кислородных (воздушных) ХИТ характеристики и может быть рекомендован для дальнейших испытаний в составе реальных изделий на предмет определения мощностных показателей, циклируемости и ресурса работы.

Испытания электролита на основе системы LiCl–LiVO₃–Li₂MoO₄. Испытания проводили в трёхэлектродной электрохимической ячейке при температурах 500 и 600 °С. Рабочий электрод – литированный оксид никеля, противоэлектрод – платиновый, электрод сравнения – полуэлемент Li/Li₂Be₂O₃, где Li₂Be₂O₃ – твёрдый литий-проводящий электролит. Контейнер – алундовый тигель. Цель испытания – определение устойчивости литированного оксида никеля по отношению к расплаву и определение электрохимической активности полупогружённого электрода из оксида никеля при электровосстановлении кислорода воздуха в исследуемом расплаве.

Испытания показали:

результаты выдержки электрода в расплаве в атмосфере воздуха в бестоковом состоянии, а также под катодным и анодным потенциалами в течение 10 ч никаких видимых изменений, убыли электрода не наблюдалось; соединений никеля в расплаве не обнаружено.

Плотности тока, отнесённые к периметру электрода в зависимости от перенапряжения, приведены в табл. 10.

Таблица 10

Плотность тока в зависимости от перенапряжения

Перенапряжение, мВ	Плотность тока (мА/см ²) при 500 °С	Плотность тока (мА/см ²) при 600 °С
0	0	0
100	0.25	0.88
200	0.50	2.4
300	0.94	4.3
400	1.4	6.6
500	2.8	10.3

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Предложенный электролит имеет более низкую температуру плавления (448 °С), чем используемые ранее карбонатные (550–600 °С).

2. Предложенный электролит менее агрессивен по отношению к оксидным керамическим материалам.

3. При прочих равных условиях электрохимическая активность электродов из оксида никеля при электровосстановлении кислорода воздуха в предложенном расплаве выше, чем в используемых ранее в 1.3–5 раз.

4. Катодный полуэлемент металл-воздушно-го аккумулятора с использованием предложенного электролита сможет обеспечивать плотность тока не менее 150 мА/см² при температуре 500–550 °С при поляризации 0.2–0.3 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках общего алгоритма разработки многокомпонентных солевых композиций реализованы наиболее важные этапы разработки расплавляемых электролитов для химических источников тока.

Предложена методика формирования физико-химической системы для поиска расплавляемых электролитов и ряд экспериментальных данных по трёх-, четырёх-, и пятикомпонентным системам изученных методом дифференциального термического анализа.

Для низкоплавких эвтектических составов систем Li, K, Cs || Cl; Li, K, Rb, Cs || Cl; Li, Na, K, Rb, Cs || Cl определены экспериментально удельная электропроводность, плотность, вязкость в диапазоне температур 300 – 600 °С.

Электролиты на основе эвтектических составов систем LiCl – LiVO₃ – Li₂MoO₄ и LiCl – LiVO₃ – Li₂MoO₄ – Li₂SO₄ испытаны в модельных химических источниках тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические источники тока: справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
2. Делимарский Ю. К. Пути практического использования ионных расплавов // Ионные расплавы. 1975. Вып. 3. С. 3–22.
3. Присяжный В. Д., Кириллов С. А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. Вып. 3. С. 82–90.
4. Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Губанова Т. В., Сухаренко М. А. Функциональные материалы: учеб. пособие: в 2 ч. Самара: СамГТУ, 2015. Ч. 1. 387 с.
5. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И., Дворянова Е. М., Истомова М. А., Гаркушин А. И. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 374–391.
6. Справочник по расплавленным солям / под ред. А. Г. Морачевского: в 3 т. М.: Химия. 1971. Т. 1. 168 с.
7. Гаркушин И. К., Фролов Е. И., Губанова Т. В. Поиск оптимальных солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов по двум параметрам // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 2. С. 93–102.
8. Сорокина Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. Поиск солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов на основе пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, VO₃, MoO₄ // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12, № 3. С. 129–138.
9. Гаркушин И. К., Трунин А. С. Экспериментальное выявление низкоплавких областей в многокомпонентных системах. М., 1988. Деп. в ВИНТИ 14.07.88. № 5655-B88. 57 с.
10. Гаркушин И. К., Тюмиков Д. К. Метод определения низкоплавких составов и областей в многокомпонентных системах // VII Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу. Фрунзе: Илим, 1988. С. 30–31.
11. Гаркушин И. К., Трунин А. С., Мифтахов Т. Т. Выделение низкоплавких концентрационных областей в многокомпонентных системах // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, вып. 3. С. 766–770.
12. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1996. 270 с.
13. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 99 с.
14. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев: КПТИ, 1977. 68 с.
15. Пат. 2489777 РФ, МПК⁶ H01M 6/20. Расплавляемый электролит для химического источника тока / Мальцева А. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К., Мощенский Ю. В. – № 2012101734/07; заявл. 18.01.2012; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 22.
16. Гаркушин И. К., Мифтахов Т. Т., Анищенко Б. В., Кондратюк И. М. Физико-химические принципы синтеза многокомпонентных солевых композиций // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43, вып. 4. С. 657–661.
17. Пат. 2505891 РФ, МПК⁶ H01M 6/20. Электролит для химического источника тока / Гаркушин И. К., Радзиховская М. А., Данилушкина Е. Г. – № 2012144898/04; заявл. 22.10.2012; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 13.
18. Пат. 2506668 РФ, МПК⁶ H01M 6/20. Расплавляемый электролит для химического источника тока / Золотухина Е. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. – № 2012123169/07; заявл. 25.06.2012; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 4.
19. Пат. 2506669 РФ МПК⁶ H01M 6/20. Электролит для химических источников тока / Гаркушин И. К., Радзиховская М. А., Данилушкина Е. Г., Штеренберг А. М. – № 2012123930/07; заявл. 08.06.2012; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 13.
20. Пат. 2430982 РФ, МПК⁶ H01M 6/20. Электролит для химического источника тока / Фролов Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. – № 2007128636; заявл. 25.07.2007; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 28.
21. Пат. 2399994 РФ, МПК⁶ H01M 6/20. Электролит для химического источника тока / Фролов Е. И., Филиппова Г. А., Гаркушин И. К., Багалов Н. Н., Губанова Т. В. – № 200913119700; заявл. 17.08.2009; опубл. 20.09.2010, Бюл. № 26.
22. Пат. 2453014 РФ, МПК⁶ H01M 6/36. Электролит для химического источника тока / Фролов Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. – № 2010147736; заявл. 23.11.2010; опубл. 10.06.2012, Бюл. № 16.
23. Пат. 2410799 РФ, МПК⁶ H01M 6/20. Электролит для химического источника тока / Фролов Е. И., Филиппова Г. А., Гаркушин И. К., Захаров В. В., Губанова Т. В. – № 2009144312/07; заявл. 30.11.2009; опубл. 27.01.2011, Бюл. № 26.
24. Пат. 2489776 РФ, МПК⁶ H01M 6/20. Электролит для химического источника тока / Мальцева А. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К., Колядо А. В. – № 2011150158/07; заявл. 09.12.2012; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 22.
25. 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.
26. Баталов Н. Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // XI Международная конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 1998. Т. 1. С. 3–4.
27. Баталов Н. Н., Архипов Г. Г. Высокотемпературные литий-воздушные аккумуляторы. Проблемы и возможные пути решения // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: IV Междунар. конф. М. 1996. С. 151–152.

REFERENCES

1. *Khimicheskie istochniki toka* [Chemical current sources]: Spravochnik. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina, Moscow, Izd-vo MEI, 2003, 740 p. (in Russian).
2. Delimarskii Yu. K. Puti prakticheskogo ispol'zovaniia ionnykh rasplavov [Practical applications of ionic melts]. *Ionnye rasplavy* [Ionic melts], 1975, no. 3, pp. 3–22 (in Russian).
3. Prisiashnyi V. D., Kirillov S. A. Khimicheskie protsessy v rasplavlennykh solevykh sredakh [Chemical processes in molten salt media]. *Ionnye rasplavy* [Ionic melts], 1975, no. 3, pp. 82–90 (in Russian).
4. Garkushin I. K., Dvorianova E. M., Gubanova T. V., Sukhareno M. A. *Funktsional'nye materialy* [Functional materials]. Samara, SamGTU, 2015, Ch. 1, 387 p. (in Russian).
5. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Frolov E. I., Dvorianova E. M., Istomova M. A., Garkushin A. I. Functional Materials Based on Multinary Salt Systems. *Russian J. Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 3, pp. 324–341.
6. *Spravochnik po rasplavlennym soлям* [Handbook of molten salts], Pod red. A. G. Morachevskogo (v 3-kh tomakh). Moscow, Khimiia, 1971, T. 1, 168 p. (in Russian).
7. Garkushin I. K., Frolov E. I., Gubanova T. V. Poisk optimal'nykh solevykh sostavov elektrolitov dlia khimicheskikh istochnikov toka i teploakkumuliruiushchikh materialov po dvum parametram [The search for optimal salt compositions of electrolytes for chemical current sources and heat-accumulating materials based on two parameters]. *Elektrokhimicheskaya energetika*

[*Electrochemical energetics*], 2011, vol. 11, no. 2, pp. 93–102 (in Russian).

8. Sorokina E. I., Garkushin I. K., Gubanova T. V. Poisk solevykh sostavov elektrolitov dlia khimicheskikh istochnikov toka i teploakkumuliruiushchikh materialov na osnove piatikomponentnoi vzaimnoi sistemy Li, K || F, Cl, VO₃, MoO₄ [Search salt compositions of electrolytes for chemical current sources and heat-accumulating materials based on pathcomponents mutual system Li, K || F, Cl, VO₃, MoO₄]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [*Electrochemical energetics*], 2012, vol. 12, no. 3, pp. 129–138 (in Russian).

9. Garkushin I. K., Trunin A. S. Eksperimental'noe vyivlenie nizkoplavkikh oblastei v mnogokomponentnykh sistemakh [Experimental detection of low-melting regions in multicomponent systems]. Moscow, 1988. Dep. v VINITI no. 5655-V88, 57 p. (in Russian).

10. Garkushin I. K., Tiunikov D. K. Metod opredeleniia nizkoplavkikh sostavov i oblastei v mnogokomponentnykh sistemakh [Method for determination of low-melting compounds and regions in multicomponent systems]. *VII Vsesoiuzn. soveshch. po fiz-khim. analizu* [VII All-Union. ings of the Conference. for physical - chemical. analysis]. Frunze, Ilim, 1988, pp. 30–31 (in Russian).

11. Garkushin I. K., Trunin A. S., Miftakhov T. T. Vydelenie nizkoplavkikh konsentratsionnykh oblastei v mnogokomponentnykh sistemakh [Selecting low-melting- concentration regions in multicomponent systems]. *Zhurn. neorgan. khimii* [*Journal of Inorganic Chemistry*], 1989, vol. 34, no. 3, pp. 766–770 (in Russian).

12. Egunov V. P. *Vvedenie v termicheskii analiz* [Introduction to Thermal Analysis]. Samara: SamVen, 1996, 270 p. (in Russian).

13. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskie svoystva mnogokomponentnykh solevykh sistem* [Thermal properties of multicomponent salt systems]. Moscow, Khimiia, 1984, 99 p. (in Russian).

14. Trunin A. S., Kosmylin A. S. *Proektsionno-termograficheskii metod issledovaniia geterogennykh ravnovesii v kondensirovannykh mnogokomponentnykh sistemakh* [Projection-thermographic method for studying heterogeneous equilibria in condensed multicomponent systems]. Kuibyshev: KPTI, 1977. 68 p. (in Russian).

15. Mal'tseva A. V., Gubanova T. V., Garkushin I. K., Moshchenskii Iu. V. Rasplavlaiemyi elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [Melted electrolyte for chemical current source]. Pat. 2489777 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of January 18, 2012 (in Russian).

16. Garkushin I. K., Miftakhov T. T., Anipchenko B. V., Kondratyuk I. M. Physicochemical Concepts of Synthesis of Multinary Salt Composites. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1998, vol. 43, no. 4, pp. 586–591.

17. Garkushin I. K., Radzikhovskaia M. A., Danilushkina E. G. Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [The electrolyte for chemical current sources]. Pat. 2489777 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of October 22, 2012 (in Russian).

18. Zolotukhina E. V., Gubanova T. V., Garkushin I. K. Rasplavlaiemyi elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [Melted electrolyte for chemical current source]. Pat. 2506668 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of June 25, 2012 (in Russian).

19. Garkushin I. K., Radzikhovskaia M. A., Danilushkina E. G., Shterenberg A. M. Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [The electrolyte for chemical current sources] Pat. 2506669 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of June 08, 2012 (in Russian).

20. Frolov E. I., Garkushin I. K., Gubanova T. V. Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [The electrolyte for chemical current sources]. Pat. 2430982 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of July 25, 2007 (in Russian).

21. Frolov E. I., Filippova G. A., Garkushin I. K., Batalov N. N., Gubanova T. V. Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [The electrolyte for chemical current sources]. Pat. 2399994 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of August 17, 2009 (in Russian).

22. Frolov E. I., Garkushin I. K., Gubanova T. V. Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [The electrolyte for chemical current sources]. Pat. 2453014 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of November 23, 2010 (in Russian).

23. Frolov E. I., Filippova G. A., Garkushin I. K., Zakharov V. V., Gubanova T. V. Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [The electrolyte for chemical current sources]. Pat. 2410799 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of November 30, 2009 (in Russian).

24. Mal'tseva A. V., Gubanova T. V., Garkushin I. K., Koliado A. V. Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka [The electrolyte for chemical current sources]. Pat. 2410799 RF, MPK⁶ N01M 6/20, application of December 09, 2012 (in Russian).

25. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Petrov A. S., Anipchenko B. V. Fazovye ravnovesiia v sistemakh s uchastiem metavanadatov nekotorykh shchelochnykh metallov [Phase equilibria in with some alkali metal metavanadate systems]. Moscow, «Mashinostroenie-1», 2005, 118 p. (in Russian).

26. Batalov N. N. Vysokotemperaturnaia elektrokhimicheskaiia energetika. Uspekhi i problem [An electrochemical energy. The successes and challenges]. *XI Mezhdunarodnaia konferentsiia po fizicheskoi khimii i elektrokhimii rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov* [XI International Conference on Physical Chemistry and Electrochemistry of molten and solid electrolytes]. Ekaterinburg, 1998, T. 1, pp. 3–4 (in Russian).

27. Batalov N. N., Arkhipov G. G. Vysokotemperaturnye litii-vozdushnye akkumulyatory. Problemy i vozmozhnye puti resheniia [High-temperature lithium-air batteries. Problems and possible solutions]. *IV Mezhdunarodnaia konferentsiia "Fundamental'nye problemy preobrazovaniia energii v litievyykh elektrokhimicheskikh sistemakh"* [IV International Conference "Fundamental Problems of energy conversion in lithium electrochemical systems"]. Moscow, 1996, pp. 151–152 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гаркушин Иван Кириллович – д-р хим. наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Самарский государственный технический университет. Служебный телефон: 8-864-242-36-92, e-mail: gik49@yandex.ru

Губанова Татьяна Валерьевна – канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Самарский государственный технический университет. Служебный телефон: 8-864-242-36-92, e-mail: lecome@yandex.ru

Фролов Евгений Игоревич – канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Самарский государственный технический университет. Служебный телефон: 8-864-242-36-92, e-mail: frolov_zhenya@inbox.ru;

Гаркушин Алексей Иванович – аспирант кафедры общей и неорганической химии, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Самарский государственный технический университет. Служебный телефон: 8-864-242-36-92, e-mail: gik49@yandex.ru

Баталов Николай Николаевич – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химических источников тока, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург. Служебный телефон: 8-343-362-32-85, e-mail: batalov@ichim.uran.ru