

УДК 541.123.3+541.48:543.572.3

**ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
И ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,VO₃,MoO₄**

Е. И. Сорокина, И. К. Гаркушин, Т. В. Губанова

Самарский государственный технический университет, Россия
E-mail: mallena_05@mail.ru, baschem@samgtu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2012 г.

В современных технологических процессах возрастает использование расплавленных многокомпонентных солевых смесей. Определение состава и температуры плавления важных в прикладном отношении композиций, выявление закономерностей процессов, протекающих при плавлении и кристаллизации сплавов, а также фаз, находящихся в равновесии при данных термодинамических условиях, возможно при изучении фазовых диаграмм. В работе предложен расчетно-графический способ выбора солевых составов на основе исследования пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,VO₃,MoO₄ для использования их в качестве электролитов и теплоаккумулирующих материалов.

Ключевые слова: температура плавления, эвтектика, электролиты для химического источника тока, теплоаккумулирующие материалы.

In modern technological processes increase used molten multicomponent salt mixtures. Determination of the composition and melting temperature are important in application of the compositions, identification of patterns processes occurring during melting and solidification of alloys, as well as the phases in equilibrium at a given thermodynamic conditions, possibly in the study of phase diagrams. In this paper we propose a graphical method of calculation and choice of salt composition on the basis of the study five-component reciprocal system Li,K||F,Cl,VO₃,MoO₄ for use as electrolytes and heat storage materials.

Key words: melting points of composition, eutectic, electrolytes for chemical sources of the current, heat-accumulating materials.

Первоначальным этапом поиска составов электролитов и теплоаккумулирующих материалов является разбиение на симплексы трех- и четырехкомпонентных взаимных систем, а также непосредственно самой пятикомпонентной взаимной системы с использованием термодинамического метода и с использованием теории графов, построение древ фаз.

Остов составов пятикомпонентной взаимной системы представляет собой тригональную бипризму (рис. 1), основания которой – правильные пирамиды (четырёхкомпонентные системы), а пять боковых граней – правильные треугольные призмы (четырёхкомпонентные взаимные системы). Поэтому для проведения разбиения полиэдра составов пятикомпонентной взаимной системы необходимы данные по разбиению (положению стабильных секущих) её элементов ограничения, т.е. четверных и четверных взаимных систем, для разбиения которых, в свою очередь, необходимы данные по тройным и тройным взаимным системам. Развёртка граневых элементов пятикомпонентной взаимной системы приведена на рис. 2, а. Остов составов системы осложнен наличием трёх соединений – D₁(LiKMoO₄), D₂(K₃F₂VO₃) и D₃(K₃FMoO₄),

причем соединение D₃ «выклинивается» и не участвует в разбиении системы.

Разбиение пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, VO₃, MoO₄ на симплексы проведено с использованием теории графов [1]. Матрица смежности системы приведена в табл. 1. Исходной информацией при разбиении служило положение стабильных секущих элементов в системах низшей размерности (см. рис. 2, а). На основании данных, приведённых в табл. 1, составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(x_2+x_5) \cdot (x_2+x_7) \cdot (x_2+x_8) \cdot (x_2+x_6) \cdot (x_2+x_{10}) \cdot (x_3+x_5) \times \\ \times (x_3+x_7) \cdot (x_3+x_9) \cdot (x_4+x_5) \cdot (x_4+x_7) \cdot (x_4+x_8) \cdot (x_4+x_9) \times \\ \times (x_5+x_8) \cdot (x_5+x_{10}) \cdot (x_9+x_{10}).$$

После всех преобразований с учётом закона «поглощения» получен набор однородных несвязных графов {1. $x_2x_3x_4x_5x_9$; 2. $x_2x_3x_4x_5x_{10}$; 3. $x_2x_3x_4x_8x_{10}$; 4. $x_2x_4x_5x_7x_9$; 5. $x_2x_5x_7x_8x_9$; 6. $x_5x_7x_8x_9x_{10}$ }. Путём выписывания недостающих вершин для несвязных графов получим набор стабильных ячеек и отвечающие им стабильные пентатопы:

- $x_1x_6x_7x_8x_{10}$ – LiF-KCl-KVO₃-K₂MoO₄-D₁;
- $x_1x_6x_7x_8x_9$ – LiF-KCl-KVO₃-K₂MoO₄-D₂,
- $x_1x_5x_6x_7x_9$ – LiF-KF-KCl-K₂MoO₄-D₂,
- $x_1x_3x_6x_8x_{10}$ – LiF-LiVO₃-KCl-K₂MoO₄-D₁,
- $x_1x_3x_4x_6x_{10}$ – LiF-LiVO₃-Li₂MoO₄-KCl-D₁,
- $x_1x_2x_3x_4x_6$ – LiF-LiCl-LiVO₃-Li₂MoO₄-KCl.

Для подтверждения проведенного разбиения был проведен рентгенофазовый анализ образца состава, принадлежащего стабильному тетраэдру LiF-D₁-KVO₃-KCl. Дифрактограмма (рис. 3) показывает, что образец содержит четыре фазы KCl, LiKMoO₄ (D₁), KVO₃ и LiF.

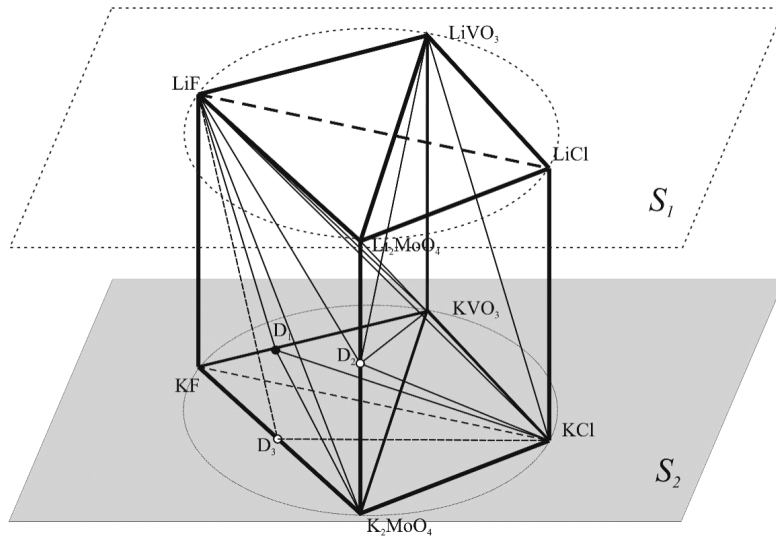


Рис. 1. Координатный остов пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, VO₃, MoO₄

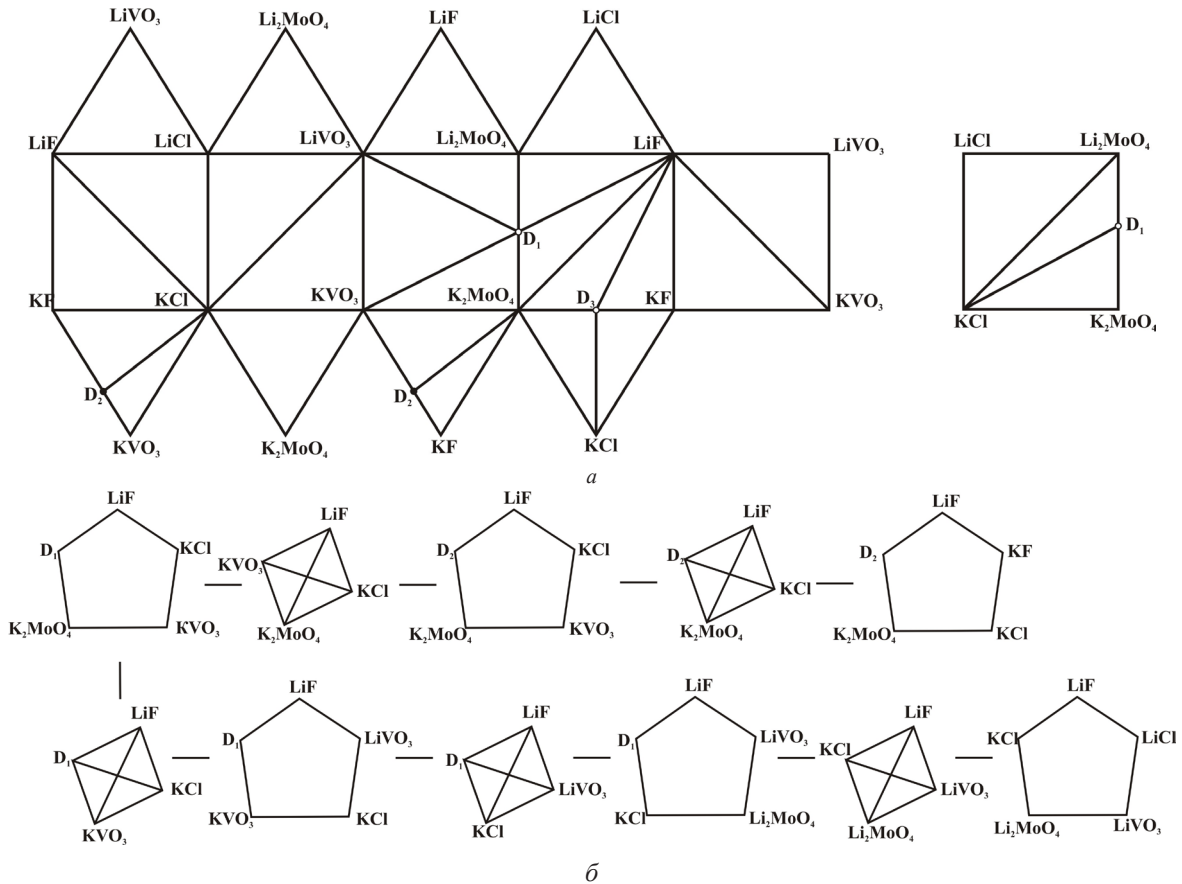
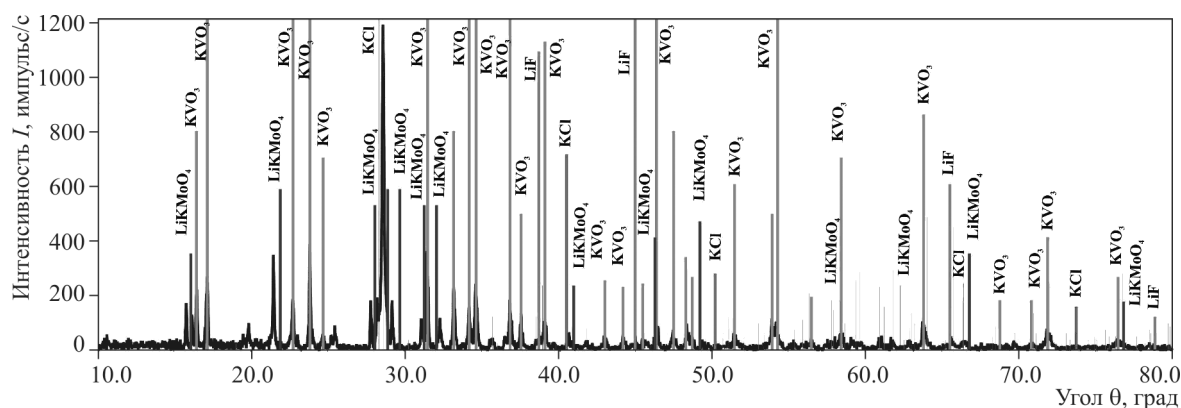


Рис. 2. Развёртка граничных элементов (а) и древо фаз (б) пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, VO₃, MoO₄

Таблица 1

Матрица смежности системы Li, K||F, Cl, VO₃, MoO₄

| Компонент | Индекс | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | x_7 | x_8 | x_9 | x_{10} |
|----------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| LiF | x_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| LiCl | x_2 | | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| LiVO ₃ | x_3 | | | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| Li ₂ MoO ₄ | x_4 | | | | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| KF | x_5 | | | | | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| KCl | x_6 | | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| KVO ₃ | x_7 | | | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| K ₂ MoO ₄ | x_8 | | | | | | | | 1 | 1 | 1 |
| D ₂ | x_9 | | | | | | | | | 1 | 0 |
| D ₁ | x_{10} | | | | | | | | | | 1 |

Рис. 3. Дифрактограмма сплава состава 20.0% LiF + 26.5% LiKMoO₄ + 3.7% KCl + 49.8% KVO₃ системы Li, K||F, Cl, VO₃, MoO₄

Аналогичным образом было проведено разбиение четырехкомпонентных взаимных систем Li, K || F, Cl, MoO₄, Li, K || F, VO₃, MoO₄ и Li, K || Cl, VO₃, MoO₄. На рис. 4 представлены данные литературы и собственные экспериментальные данные по температурам плавления исходных компонентов, двойных и тройных эвтектик систем, являющихся элементами ограничения пятикомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, VO₃, MoO₄ [2–22]. По этим данным построены графически верхняя и нижняя границы температур плавления для оценки температурного диапазона, в котором могут находиться температуры плавления четырех- и пятикомпонентных эвтектик. Исходя из рисунков, можно определить ожидаемые величины верхней и нижней границ температур плавления для систем большей мерности. Верхняя и нижняя границы описаны следующими уравнениями кривых соответственно:

$$t_e^{-1} = 0.0011 + 0.00054 \cdot (\ln n)^2, \quad (1)$$

$$\ln t_{e1} = 5.77 + \frac{0.48}{n^2}, \quad (2)$$

где t_e , t_{e1} – температуры плавления тугоплавких и низкоплавких эвтектик соответственно; n – число компонентов в эвтектике. Обработку данных проводили методом наименьших квадратов с учетом минимального значения среднеквадратичного отклонения и максимального значения коэффициента корреляции.

Значение прогнозируемого диапазона температур для четырехкомпонентных эвтектик, как видно из рис. 4, составляет 330–468°C. Для пятикомпонентных эвтектик – 328–400°C.

Экспериментальные исследования неизученных двух-, трех- и четырехкомпонентных систем, входящих в исследуемую систему

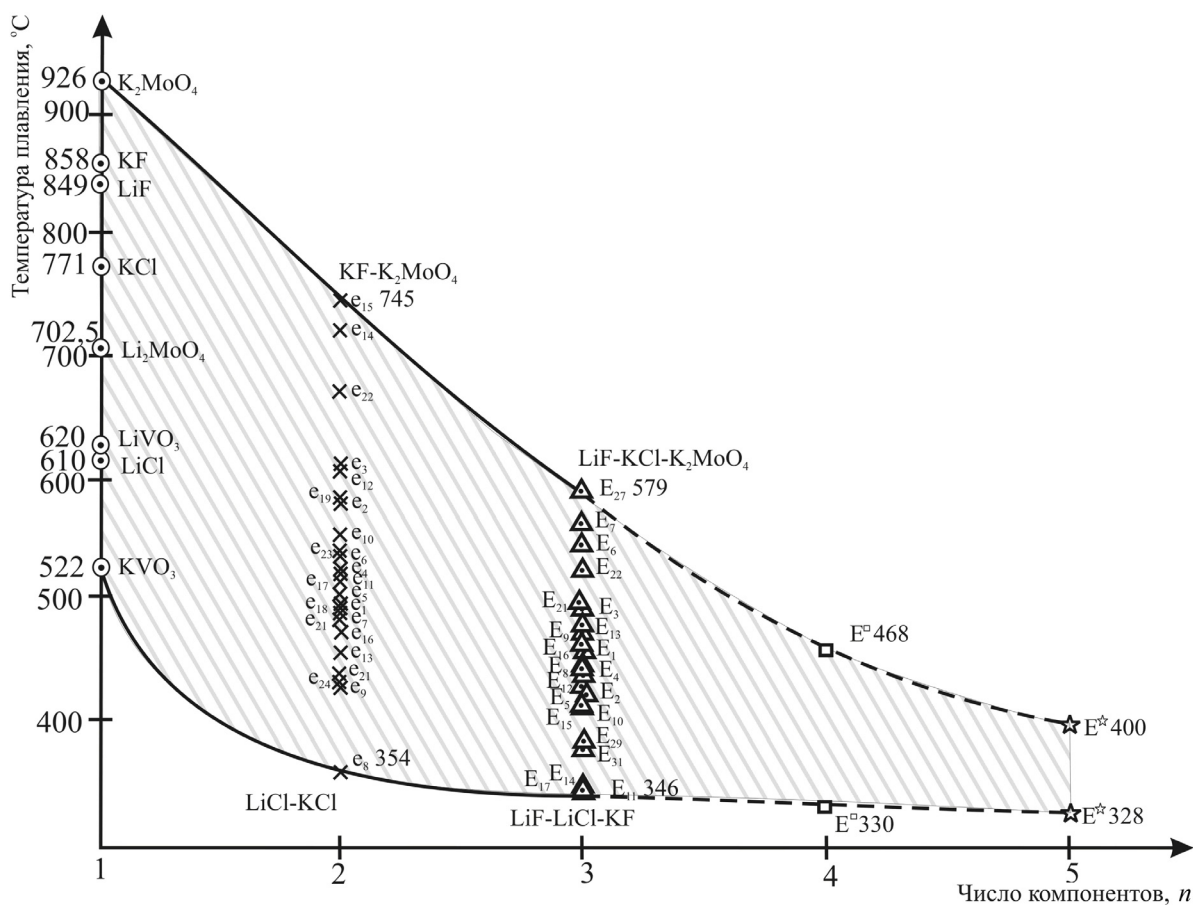


Рис. 4. Диапазон температур плавления эвтектик четырех- и пятикомпонентных систем, входящих в систему Li,K||F,Cl,VO₃,MoO₄

Li,K||F,Cl,VO₃,MoO₄, проведено методами ДТА и РФА [23, 24].

Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с использованием платина-платинородиевых термопар. Холодные спаи термопар термостатировали при 0°C в сосудах Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 град/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации «чда». В работе использовали предварительно обезвоженные реактивы следующих квалификаций: «хч» (LiCl, K₂MoO₄), «чда» (LiF, Li₂MoO₄, KCl, KF) и «ч» (KVO₃). При работе с гигроскопичными солями использовали сухой бокс. Осушающим агентом служил оксид фосфора (V). Точность измерения температур составляла ±2.5°C, точность взвешивания смесей задан-

ных составов – ±0.0001 г на аналитических весах VIBRA HT-220 CE.

Рентгенофазовый анализ сплавов проведен на дифрактометре ARL X'TRA. Съемку дифрактограмм осуществляли на излучении CuK_α с никелевым β-фильтром. Идентификацию фаз проводили по межплоскостным расстояниям *d* (нм) и относительным интенсивностям *I* (%) рефлексов с учетом данных картотеки ASTM и программы PCPDFWIN.

Выявленные эвтектические составы изученных одной тройной, трех тройных взаимных, одной четырехкомпонентной, трех четырехкомпонентных взаимных и пятикомпонентной взаимной системы Li, K|| F, Cl, VO₃, MoO₄ в целом приведены в табл. 2.

Рассмотрим исследование стабильного пентатопа LiF-KCl-KVO₃-LiVO₃-LiKMoO₄. В нем для экспериментального изучения пятикомпонентной

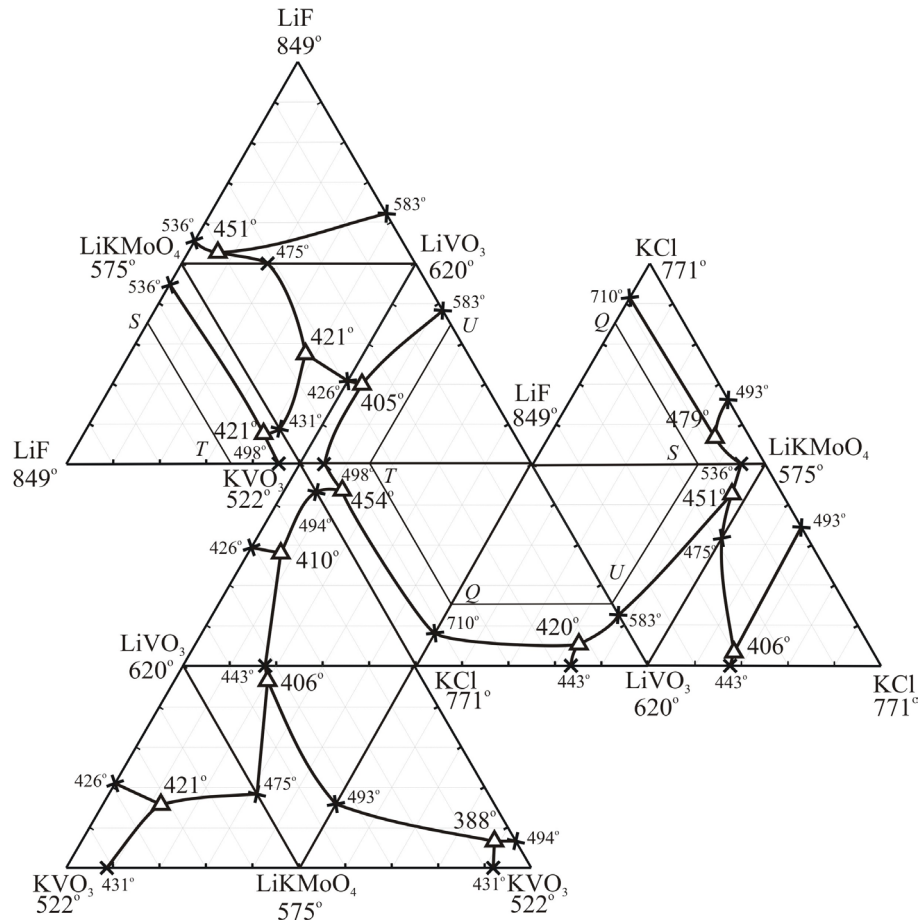


Рис. 5. Развёртка граневых элементов стабильного пентагона $\text{LiF-KCl-KVO}_3\text{-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ и положение сечения $QSTU$

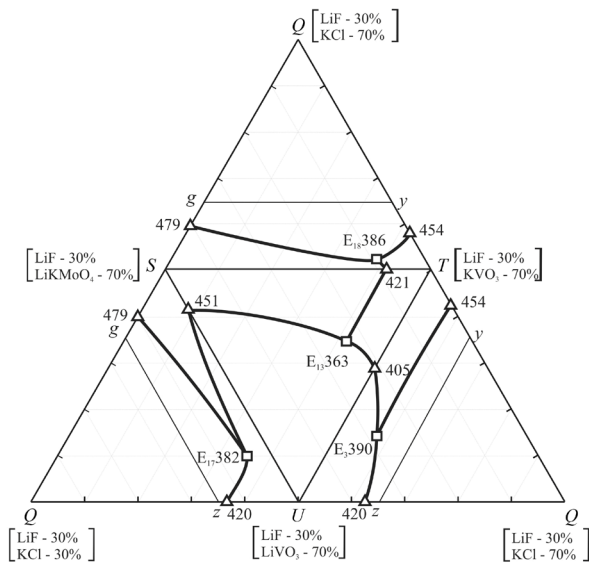


Рис. 6. Разрез $QSTU$ стабильного пентагона $\text{LiF-KCl-KVO}_3\text{-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$

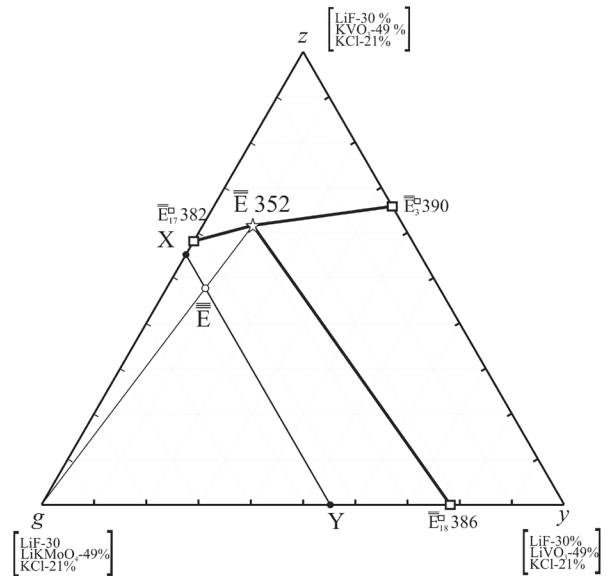


Рис. 7. Разрез gyz системы $\text{LiF-KCl-KVO}_3\text{-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$

системы методом ДТА выбрали трёхмерное сечение Q – [30.0 % LiF+ 70.0 % KCl], S – [30.0 % LiF + +70.0 % LiKMoO₄], T – [30.0 % LiF + 70.0 % KVO₃], U – [30.0 % LiF + 70.0 % LiVO₃] (рис. 5), расположенное в объеме кристаллизации фторида лития.

Исходя из расположения проекций точек неинвариантного равновесия в трёх- и четырёх-компонентных системах в области трёхмерного сечения $QSTU$, было выбрано двумерное сечение g – [30.0 % LiF + 21.0 % KCl + 49.0 % LiKMoO₄], y – [30.0 % LiF + 21.0 % KCl + 49.0 % LiVO₃], z – [30.0 % LiF + 21.0 % KCl + 49.0 % KVO₃] (рис. 6). Далее в этом сечении выбран одномерный разрез XY (X – 30.0 % LiF + 21.0 % KCl + 26.95 % KVO₃ + + 22.05 % LiKMoO₄; Y – 30.0 % LiF + 21.0 % KCl + + 26.95 % LiVO₃ + 22.05 % LiKMoO₄; рис. 7), с помощью которого были найдены состав и температура плавления эвтектики E^{\star} .

Исходя из проделанного в работе эксперимента, стало возможным провести расчет температур и энтальпий плавления для пятикомпонентных эвтектик по данным о четырёхкомпонентных системах. На рис. 8 представлен диапазон температур плавления в зависимости от мерности системы с экспериментальными данными по четырех- и пятикомпонентным системам. Также нанесены верхняя и нижняя границы изменения температур плавления от индивидуальных веществ до пяти компонентов. Как видно из рис. 8, температурный диапазон плавления индивидуальных веществ составляет от 522 до 926°C, двойных эвтектик – от 354 до 745°C, тройных эвтектик – от 346 до 579°C. Для четырёх компонентов интервал плавления составов равен 336–473°C, для пяти компонентов – от 335 до 394°C.

Используя рис. 8, можно подобрать электролит для ХИТ или теплоаккумулирующий сплав оптимального состава по требуемой температуре плавления.

В табл. 2 приведены составы и температуры плавления эвтектик исследованных в работе систем, среди которых есть достаточно перспективные смеси для использования их в качестве электролитов ХИТ или теплоаккумулирующих материалов.

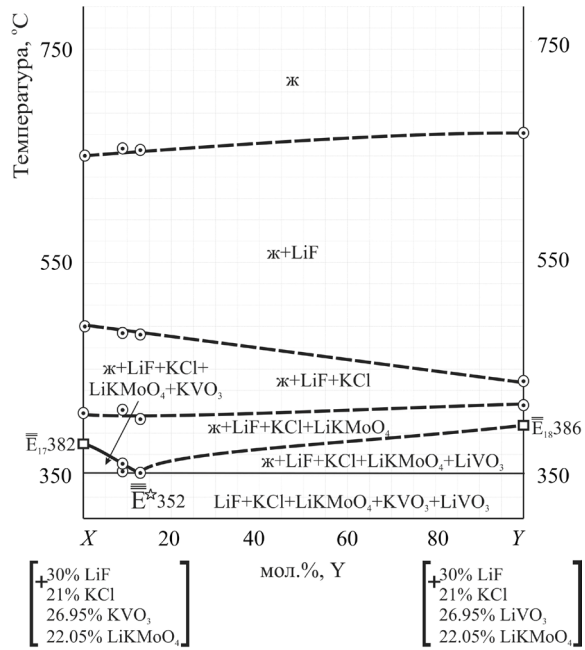


Рис. 8. t - x диаграмма разреза XY системы LiF-KCl-KVO₃-LiVO₃-LiKMoO₄

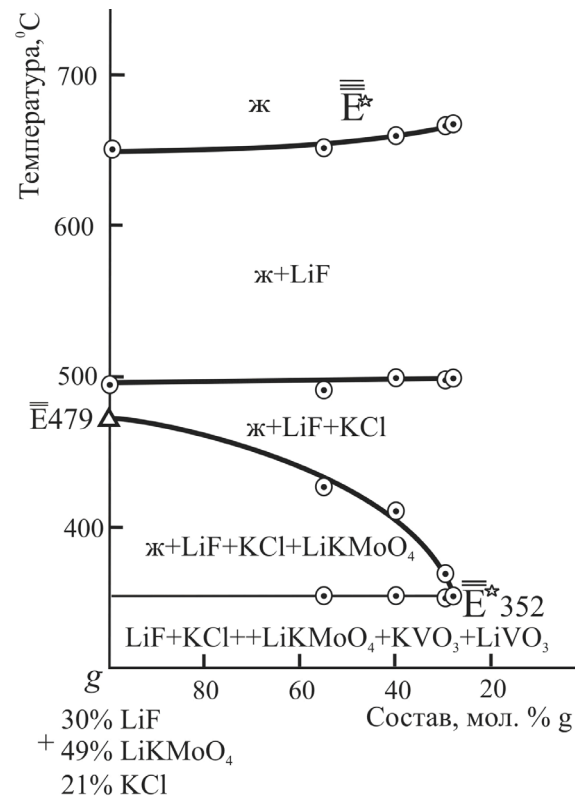


Рис. 9. t - x диаграмма разреза $g - E^{\star} - E^{\star}$ системы LiF-KCl-KVO₃-LiVO₃-LiKMoO₄

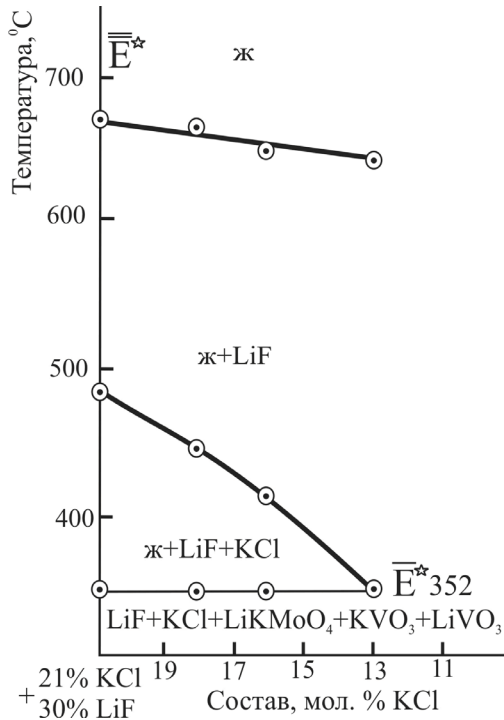


Рис. 10. t - x диаграмма разреза $\bar{E}^{\star} - E^{\star}$ системы LiF-KCl-KVO₃-LiVO₃-LiKMnO₄

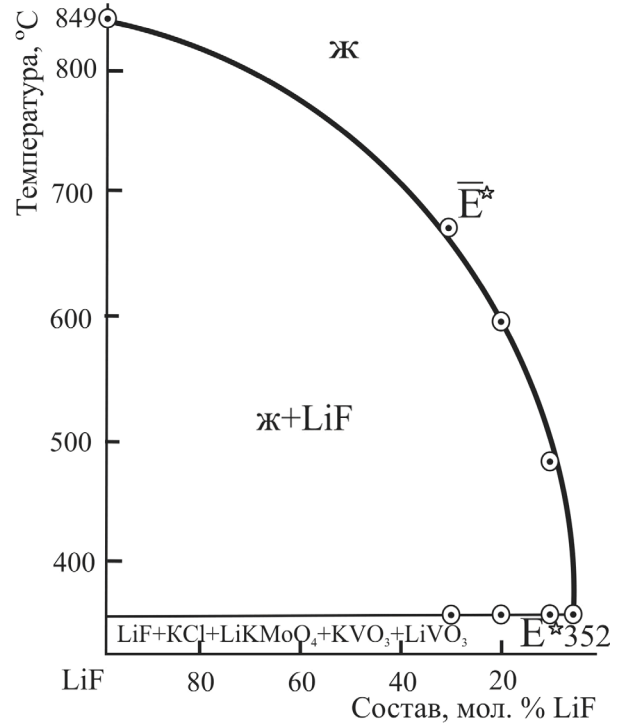


Рис. 11. t - x диаграмма разреза LiF - $\bar{E}^{\star} - E^{\star}$ системы LiF-KCl-KVO₃-LiVO₃-LiKMnO₄

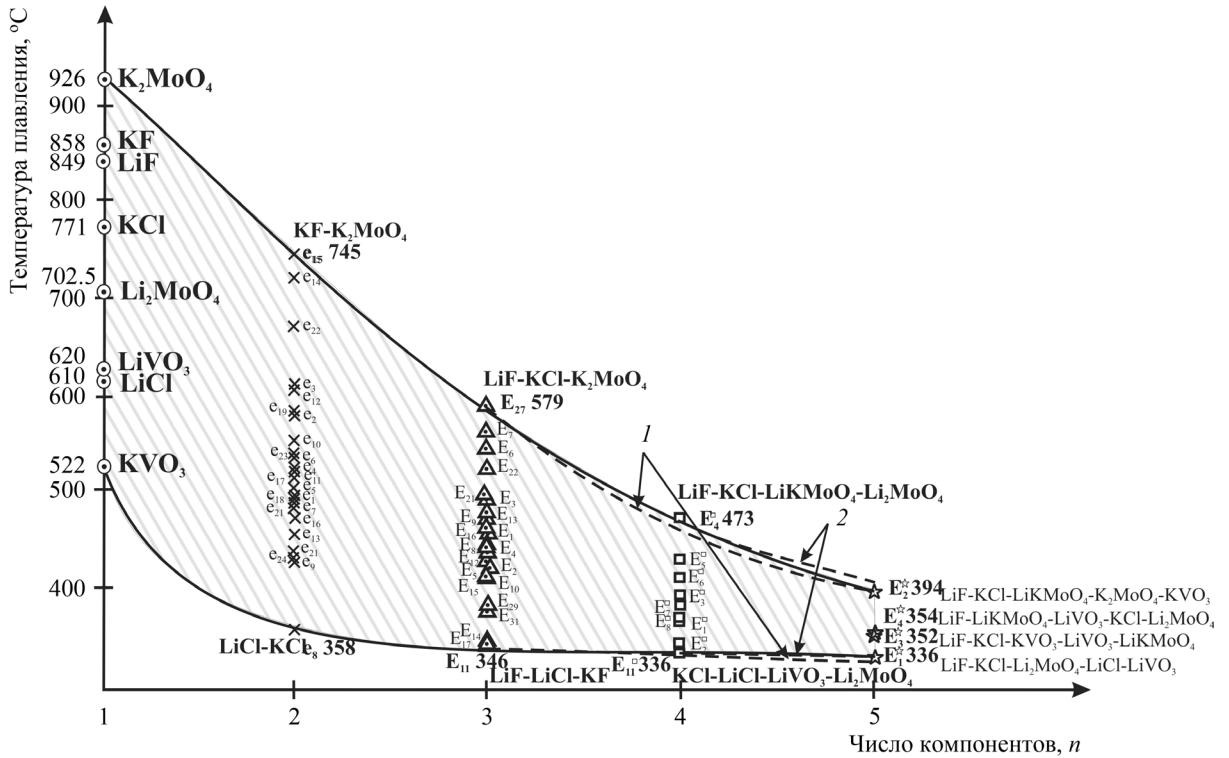


Рис. 12. Диапазон температур плавления составов, входящих в систему Li, K|F, Cl, VO₃, MoO₄ от числа компонентов: 1 – границы, построенные по уравнениям для трех известных значений; 2 – границы, построенные по уравнениям для четырех известных значений

Таблица 2

Характеристика сплавов, соответствующих точкам невариантного равновесия в исследованных системах

| Система | Характер точки | Содержание компонентов, мол.% | | | | | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta_m H_{298}^\circ$, кДж/кг |
|--|------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|------|--------------------------|-----------------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| Квазибинарные системы | | | | | | | | |
| LiF-K ₂ MoO ₄ | e ₂₃ | - | - | - | - | - | 674 | 307 |
| LiF-LiKMoO ₄ | e ₂₄ | 10.0 | 90.0 | - | - | - | 536 | 120 |
| LiVO ₃ -LiKMoO ₄ | e ₂₅ | 38.0 | 62.0 | - | - | - | 475 | |
| Трехкомпонентные системы | | | | | | | | |
| KF-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ | E ₁₆ | 15.2 | 79.8 | 5.0 | - | - | 464 | |
| Li,K Cl,MoO ₄ | E ₁₇ | 51.25 | 7.75 | 41.00 | - | - | 348 | |
| | E ₁₈ | - | 47.0 | 35.0 | 18.0 | - | 457 | |
| | E ₁₉ | - | 17.25 | 44.00 | 38.75 | - | 475 | |
| Li,K F,MoO ₄ | E ₂₀ | 57.0 | - | 41.6 | 1.4 | - | 486 | |
| | E ₂₁ | 1.5 | 60.0 | - | 38.5 | - | 495 | 118 |
| | E ₂₂ | 9.35 | 34.65 | - | 56.00 | - | 526 | 103 |
| | P ₃ | 53.0 | - | 39.2 | 7.8 | - | 575 | - |
| Li,K VO ₃ ,MoO ₄ | E ₂₃ | 44.0 | 45.1 | - | 10.9 | - | 450 | |
| | E ₂₄ | 30.4 | 12.0 | 45.6 | 12.0 | - | 421 | |
| | E ₂₅ | - | 4.5 | 71.0 | 24.5 | - | 425 | |
| Стабильные треугольники | | | | | | | | |
| LiF-KCl-Li ₂ MoO ₄ | E ₂₆ | - | - | - | - | - | 481 | 370 |
| LiF-KCl-K ₂ MoO ₄ | E ₂₇ | 13.2 | 51.0 | 35.8 | - | - | 579 | 205 |
| LiF-KCl-LiKMoO ₄ | E ₂₈ | 28.0 | 15.8 | 28.1 | 28.1 | - | 479 | |
| KCl-KVO ₃ -LiKMoO ₄ | E ₂₉ | 17.0 | 72.2 | 10.8 | - | - | 388 | 276 |
| KCl-LiVO ₃ -LiKMoO ₄ | E ₃₀ | 36.0 | 62.0 | 1.0 | 1.0 | - | 406 | |
| KCl-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ | E ₃₁ | 34.8 | 52.2 | 13.0 | - | - | 376 | |
| LiF-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ | E ₃₂ | 10.0 | 82.5 | 7.5 | - | - | 454 | 190 |
| LiF-KVO ₃ -LiKMoO ₄ | E ₃₃ | 6.0 | 79.0 | 15.0 | - | - | 421 | 184 |
| LiF-LiKMoO ₄ -LiVO ₃ | E ₃₄ | 5.0 | 80.6 | 14.4 | - | - | 451 | |
| Четырёхкомпонентная система | | | | | | | | |
| KF-KCl-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ | E ₂ [□] | 14.0 | 25.0 | 55.8 | 5.2 | - | 435 | |
| Стабильные тетраэдры | | | | | | | | |
| LiF-K ₂ MoO ₄ -KCl-LiKMoO ₄ | E ₄ [□] | 8.9 | 19.5 | 26.0 | 45.6 | - | 473 | 98 |
| LiF-Li ₂ MoO ₄ -KCl-LiKMoO ₄ | E ₅ [□] | 13.1 | 34.7 | 28.0 | 23.2 | - | 435 | |
| LiF-KCl-KF-K ₂ MoO ₄ | E ₆ [□] | 19.4 | 51.5 | 27.9 | 1.2 | - | 462 | |
| LiF-LiCl-KCl-Li ₂ MoO ₄ | E ₇ [□] | 4.3 | 57.0 | 34.8 | 3.9 | - | 341 | |
| KCl-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄ | E ₈ [□] | 4.1 | 47.1 | 42.4 | 12.8 | - | 384 | |
| KCl-KVO ₃ -LiVO ₃ -LiKMoO ₄ | E ₉ [□] | 28.0 | 50.8 | 3.2 | 18.0 | - | 365 | |
| KCl-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄ | E ₁₀ [□] | 28.7 | 50.6 | 18.0 | 5.4 | - | 363 | 212 |
| KCl-LiCl-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ | E ₁₁ [□] | - | - | - | - | - | 336 | 295 |
| LiF-LiKMoO ₄ -KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ | E ₁₂ [□] | 14.0 | 3.5 | 74.5 | 8.0 | - | 420 | |
| LiF-LiKMoO ₄ -KVO ₃ -LiVO ₃ | E ₁₃ [□] | 8.0 | 13.8 | 48.8 | 29.4 | - | 363 | |
| LiF-Li ₂ MoO ₄ -LiVO ₃ -LiKMoO ₄ | E ₁₄ [□] | 14.0 | 7.8 | 32.6 | 45.6 | - | 422 | |
| LiF-KF-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ | E ₁₅ [□] | 9.0 | 7.3 | 74.6 | 9.1 | - | 447 | |
| LiF-Li ₂ MoO ₄ -LiVO ₃ -KCl | E ₁₆ [□] | 24.0 | 8.3 | 51.7 | 16.0 | - | 388 | 141 |
| LiF-LiKMoO ₄ -KCl-LiVO ₃ | E ₁₇ [□] | 20.0 | 26.5 | 3.7 | 49.8 | - | 382 | |
| LiF-LiKMoO ₄ -KCl-KVO ₃ | E ₁₈ [□] | 11.0 | 14.4 | 1.6 | 73.0 | - | 399 | 147 |
| LiF-KCl-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ | E ₁₉ [□] | 10.0 | 12.6 | 65.8 | 11.6 | - | 441 | 178 |
| Стабильные пентагоны | | | | | | | | |
| LiF-Li ₂ MoO ₄ -KCl-LiVO ₃ -LiCl | E ₁ [☆] | - | - | - | - | - | 336 | 294 |
| LiF-KCl-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄ | E ₂ [☆] | 50.0 | 11.5 | 6.0 | 1.6 | 25.0 | 394 | 95 |
| LiF-KCl-KVO ₃ -LiVO ₃ -LiKMoO ₄ | E ₃ [☆] | 6.0 | 17.5 | 47.5 | 6.8 | 22.2 | 352 | 117 |
| LiF-LiKMoO ₄ -LiVO ₃ -KCl-Li ₂ MoO ₄ | E ₄ [☆] | 8.2 | 4.2 | 47.5 | 22.1 | 18 | 354 | 215 |

ВЫВОДЫ

1. Проведено разбиение на симплексы трех четырёхкомпонентных взаимных систем $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4$ и пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$; построены древа фаз, которые подтверждены экспериментальными данными РФА и ДТА. Древо фаз системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, MoO}_4$ линейное, состоит из пяти стабильных тетраэдров, связанных между собой четырьмя секущими треугольниками. Древо фаз четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$ линейное, включает в себя четыре тетраэдра и три секущих треугольника. Четырёхкомпонентная взаимная система $\text{Li, K} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4$ имеет линейное древо фаз и содержит 12 стабильных элементов: семь тетраэдров, четыре из которых эвтектические, соединённых шестью стабильными секущими треугольниками, из которых три – эвтектические. Отсутствие эвтектик в некоторых симплексах связано с изменением характера плавления соединения K_3FMoO_4 с конгруэнтного на инконгруэнтный. Древо фаз пятикомпонентной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$ линейное, включает в себя шесть стабильных пентагонов, четыре из которых являются эвтектическими, соединённых пятью стабильными секущими тетраэдрами, четыре из которых – эвтектические.

2. Впервые экспериментально исследованы фазовые равновесия в трёх квазибинарных системах ($\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4$, LiF-LiKMoO_4 , $\text{LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$), в тройной системе $\text{KF-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$, в трёх тройных взаимных системах ($\text{Li K} \parallel \text{F, MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{VO}_3, \text{MoO}_4$), в четырёхкомпонентной системе $\text{KF-KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$, в трёх четырёхкомпонентных взаимных системах $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4$, содержащих 10 секущих треугольников (из которых 9 являются эвтектическими) и 16 стабильных тетраэдров (из которых 13 являются эвтектическими), а также в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$ в целом, которая включает в себя 5 стабильных тетраэдров (4 из которых эвтектические) и 6 стабильных пентагонов (4 из которых эвтектические). Определены температуры плавления и составы для 43 эвтектических точек в этих системах. Для

некоторых смесей эвтектических составов определены удельные энтальпии плавления.

3. Приведены и описаны аналитически верхние и нижние границы значений температур плавления смесей для систем, содержащих от одного до пяти компонентов, которые позволяют выбрать для практического использования составы смесей с температурой плавления в двухкомпонентных системах от 358 до 745°C, в тройных системах от 346 до 579°C, в четырёхкомпонентных системах от 336 до 473°C, в пятикомпонентной системе от 336 до 394°C.

4. Ряд низкоплавких и энергоёмких смесей систем LiF-LiKMoO_4 , $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-LiCl-KCl-Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$, $\text{KCl-KVO}_3\text{-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, $\text{KCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$, $\text{KCl-LiCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF-KVO}_3\text{-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-KCl-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiF-KCl-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, а также пятикомпонентной взаимной системы можно использовать в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оре О. Теория графов. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980.
2. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсеева, С. И. Беруль, И. П. Верещатина. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2.
3. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977.
4. 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.
5. Петров А. С. Химическое взаимодействие и топология пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3$: дис. ... канд. хим. наук / Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 1993. 134 с.
6. Малышева Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Неорганические соединения и функциональные материалы: сб. материалов Всерос. конф. с элементами науч. школы для молодежи. Казань: КГТУ, 2010. С.38.
7. Малышева Е. И., Фролов Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXI Рос. молодежной науч. конф., посвящ. 150-летию со дня рожд. Н. Д. Зелинского. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2011. С. 242–243.
8. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Вектор науки Тольят. гос. ун-та. 2011. Т. 2, № 16. С. 23–25.

9. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Башкирский хим. журн. 2010. Т. 17, № 4. С.57–60.
10. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // XV Рос. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов»: тез. докл. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. С. 252–253.
11. Мальшева Е. И., Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // XX Рос. молодежная науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тез. докл. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2010. С. 289–291.
12. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 11. С. 1908–1912.
13. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. // Актуальные проблемы химии. Теория и практика: тез. докл. Всерос. науч. конф. Уфа: РИЦ БашГУ, 2010. С. 69.
14. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. // Материалы V Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)». Воронеж: Научная книга, 2010. Т. 2. С. 575–577.
15. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, вып. 12. С. 26–29.
16. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 12. С.21–26.
17. Мальшева Е. И., Губанова Т. В. // XI Молодежная науч. конф.: тез. докл. СПб: ИХС им. И. В. Гребенщикова РАН, 2010. С. 96–97.
18. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24, № 2. С. 74–76.
19. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 3. С. 284–288.
20. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 4. С. 460–466.
21. Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. 2011. Вып. 9 (56). С. 138–142.
22. Мальшева Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл.: в 4 т. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. Т. 2. С. 420.
23. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.
24. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Изд-во МГУ, 1976.