

УДК 541.123.3+541.48:543.572.3

## ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ СОЛЕВЫХ СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА И ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПО ДВУМ ПАРАМЕТРАМ

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

*Самарский государственный технический университет, Россия*

E-mail: frolov\_zhenya@inbox.ru

Поступила в редакцию 24.02.11 г.

Расплавы на основе солей лития применяются в различных отраслях техники и научных исследованиях [1]. Это требует совершенствования методов поиска низкоплавких составов и данных о фазовых равновесиях в системах из трех и более компонентов. В работе предложен расчетно-графический способ выбора солевых составов по двум свойствам (температура и удельная энтальпия плавления) на примере исследования пятикомпонентной системы  $\text{Li} // \text{F}, \text{Br}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4, \text{SO}_4$ .

*Ключевые слова:* удельная энтальпия плавления, температура плавления состава, электролиты для химического источника тока, теплоаккумулирующие материалы.

Melts based on lithium salts are applied in various branches of engineering and scientific research [1]. It requires improved methods to search for low-melting compounds and data on phase equilibrium in systems of three or more components. We have proposed a settlement-graphic way to select the salt compositions by two properties (temperature and specific enthalpy of melting) in the case studies the five-component system  $\text{Li} // \text{F}, \text{Br}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4, \text{SO}_4$ .

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

Конструирование составов разнообразного назначения с заранее заданными свойствами составляет одну из важнейших задач современного материаловедения и тесно связано с изучением многокомпонентных систем. Решение этой задачи заключается в накоплении значительного объема экспериментального материала в исследуемой области и в формировании концепции поиска нужных свойств по имеющимся исходным данным о наборе свойств у объектов, рассматриваемых в качестве потенциального базиса для создания материала, по тем или иным показателям удовлетворяющего требованиям потребителя. Использование экспериментальных методов исследования всегда связано с большими временными затратами, а проведение теоретического анализа объекта из большого числа компонентов (четыре и более) открывает новые подходы к изучению свойств многокомпонентных систем.

В работе предложен расчетно-графический способ выбора солевых составов по двум свойствам (температура и удельная энтальпия плавления), позволяющий минимизировать число экспериментальных данных за счет оптимизации их планирования.

Целесообразно проводить поиск составов электролитов и теплоаккумулирующих материалов в соответствии со следующей последовательностью операций (блок-схема алгоритма представлена на рис. 1).

**Этап 1.** Задан объект исследования из  $n$ -компонентов: в нашем случае пятикомпонентная система из фторида, бромида, метаванадата, молибдата и сульфата лития.

**Этап 2.** Структура  $n$ -компонентной системы (от одного до  $n$ -компонентов): пятикомпонентная система  $\text{Li} // \text{F}, \text{Br}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4, \text{SO}_4$  включает пять однокомпонентных, десять двухкомпонентных, десять трехкомпонентных, пять четырехкомпонентных систем и одну пятикомпонентную систему в целом.

**Этап 3.** Обзор литературы по элементам ограничения  $n$ -компонентной системы. В изучаемой пятикомпонентной системе исследованы все двухкомпонентные системы [2–5].

**Этап 4.** На данном этапе, если изучены все двух- и трехкомпонентные системы, осуществляем переход к этапу 9, а если есть неизученные двух- и трехкомпонентные системы и системы, требующие проверки и уточнения, последовательно переходим к этапам 5–8.

В изучаемой пятикомпонентной системе по данным обзора литературы расхождения по составу и температуре плавления эвтектик выявлены только в одной двухкомпонентной системе  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Поэтому она изучена во всем диапазоне концентраций методом ДТА:  $t_e = 450^\circ\text{C}$  при 73 мол.%  $\text{LiBr}$  и 27 мол.%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  [6].

Так как в изучаемом объекте отсутствуют соединения, то разбиение на симплексы не проводится, и, поскольку нет взаимных систем, то нет необходимости в описании и подтверждении хи-

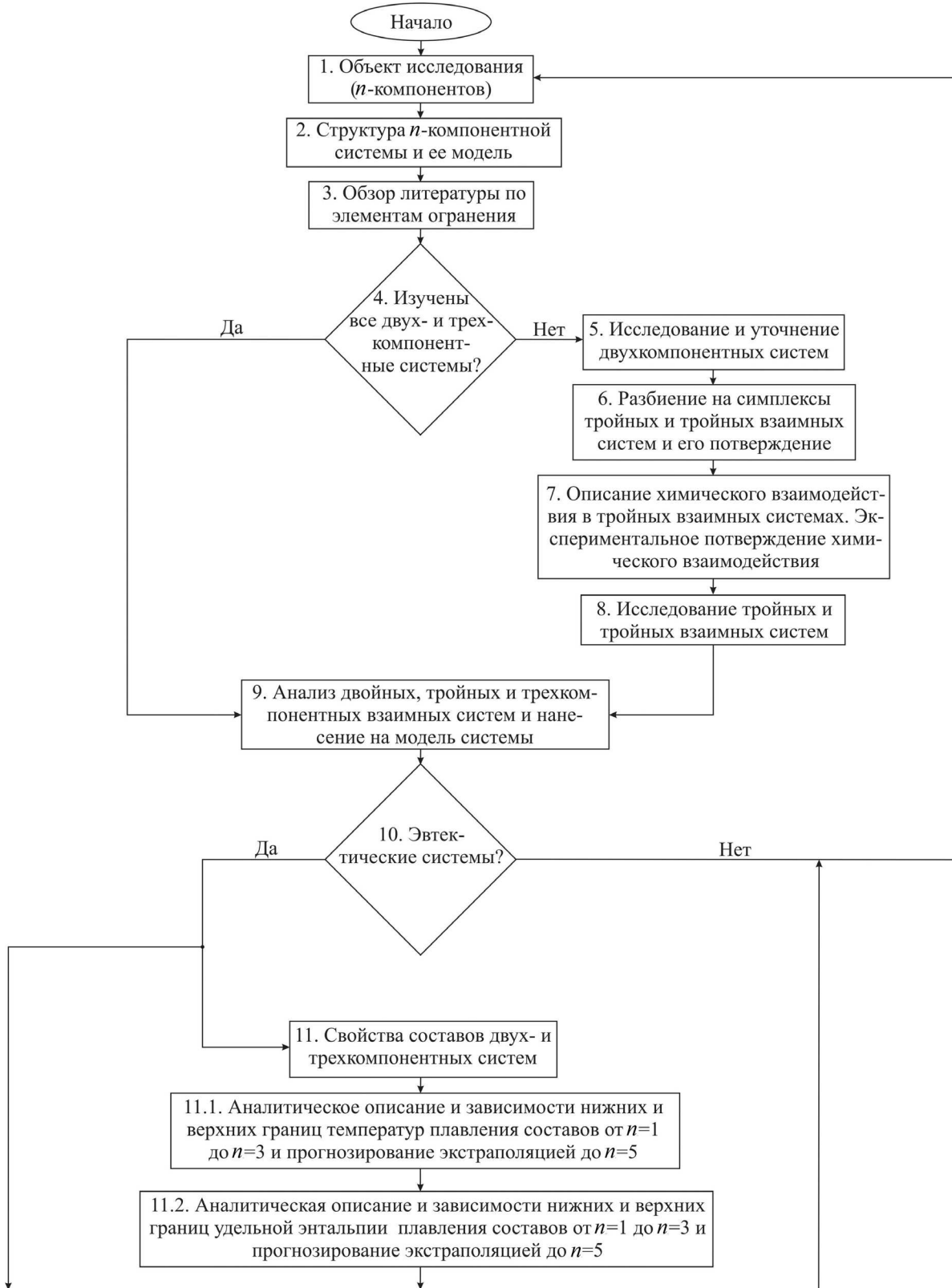
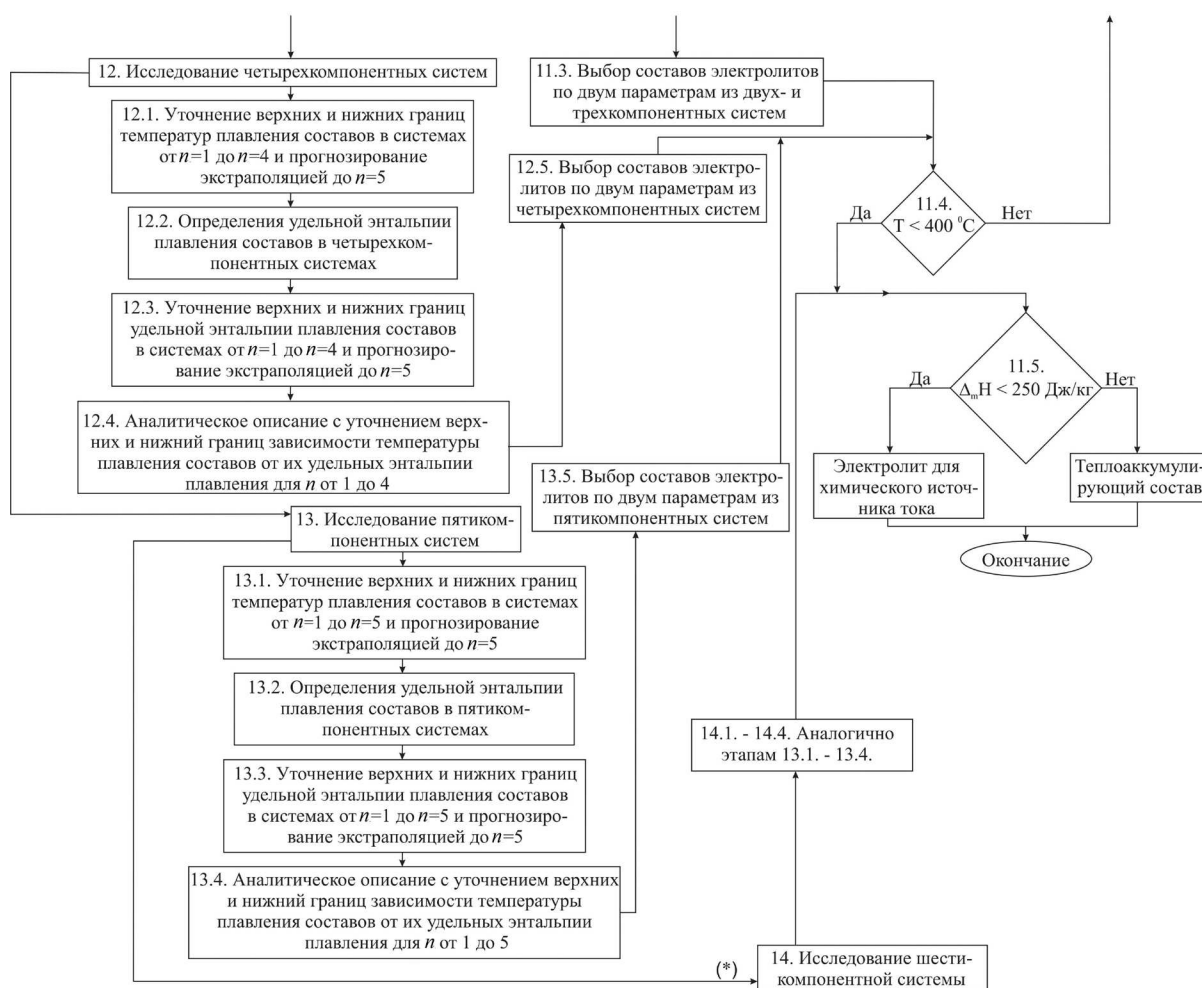


Рис. 1. Блок-схема алгоритма поиска оптимальных солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов по двум параметрам (верхняя часть)



\* - Возможное продолжение алгоритма для нахождения эвтектических составов из шести компонентов.

Окончание рис. 1. Блок-схема алгоритма поиска оптимальных солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов по двум параметрам (нижняя часть). Входящие и исходящие стрелки вверх этой части блок-схемы соответствуют исходящим и входящим стрелкам внизу верхней части

мического взаимодействия. Поэтому переходим к этапу 8 – исследование трехкомпонентных систем. Ранее изучены четыре системы:  $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{F-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$  [3]. Остальные шесть систем изучены впервые авторами статьи [7–12].

Анализ двух и трехкомпонентных систем, входящих в пятикомпонентную систему (этап 9), показал, что все системы – эвтектического типа (рис. 1, этап 10). Поэтому переходим к этапу 11 – исследование удельной энтальпии плавления двойных и тройных эвтектических составов. Если бы системы были с непрерывными рядами бинарных твердых растворов (без минимума), то необходим возврат к этапу 1 – выбор объекта исследования.

Удельная энтальпия плавления двойных и тройных эвтектических составов определены методом ДТА путем сравнения с удельной энтальпией эталонных веществ [13] (табл. 1).

Операцией 11.1 проводим аналитическое описание и построение верхней и нижней границ температур плавления по данным о температурах плавления индивидуальных веществ, двойных и тройных эвтектик. На рис. 2, а очерчены указанные границы, а пунктиром обозначено экстраполирование зависимостей до  $n = 4, 5$ .

Уравнения зависимостей верхних и нижних границ температур плавления от числа компонентов имеют вид:

$$\begin{aligned} \text{верхняя граница:} \\ t = 1/(0.0012+0.0007\ln(n)) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{нижняя граница:} \\ t = 391.63+430.55e^{-n} \end{aligned} \quad (2)$$

где  $t$  – температура плавления индивидуальных веществ, двойных и тройных эвтектик, °C;  $n$  – число

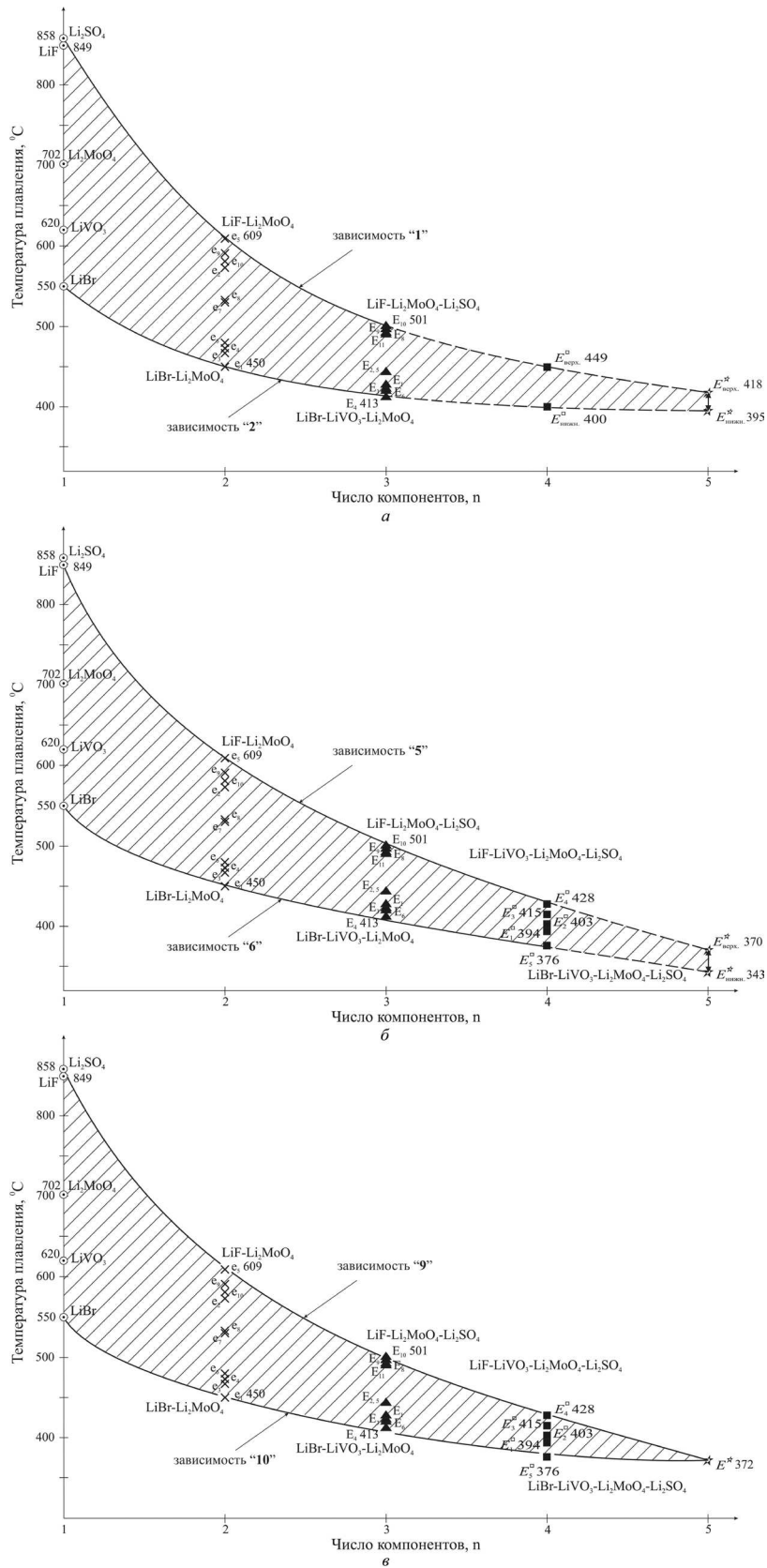


Рис. 2. Зависимости температур плавления с числом компонентов  $n$  от одного до 3, 4 и 5, входящих в систему  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$

компонентов ( $n = 1-3$ );  $r^2$  – среднеквадратичное отклонение.

Прогнозируемый диапазон температур плавления четверных эвтектик – от 400 до 449 и пятерной эвтектики – от 395 до 418.

Операция 11.2 этапа 11 – проводим аналитическое описание и графическое построение верхней и нижней границ удельных энтальпий плавления в зависимости от температур плавления индивидуальных веществ, двойных и тройных эвтектик. На рис. 3, а показаны эти границы, а пунктиром – экстраполирование зависимостей до  $n = 4, 5$ .

Уравнения зависимостей верхних и нижних границ удельной энтальпии плавления от числа компонентов следующие:

верхняя граница:

$$\Delta_m H = 1/(0.0037 - 0.003/n^2) \quad (3)$$

$(r^2 = 0,9999)$ ,

нижняя граница:

$$\Delta_m H = 84.93n^{0.57} \quad (4)$$

$(r^2 = 0,9999)$ .

Прогнозируемый диапазон удельной энтальпии плавления (кДж/кг) четверных эвтектик – от 187 до 284 и пятерной эвтектики – от 213 до 279.

Операция 11.3 этапа 11 – выбираются оптимальные составы согласно логическому условию (11.4), чтобы температура плавления была ниже 400°C. Если условие выполняется, то переходим к следующему логическому условию (11.5), т.е. выбору по удельной энтальпии плавления состава: при  $\Delta_m H < 250$  кДж/кг состав можно рекомендовать в качестве электролита для химического источника тока, а при  $\Delta_m H > 250$  кДж/кг – в качестве теплоаккумулирующего состава. Если условие операции 11.4 этапа 11 не выполняется, то переходим к этапу 1 для формирования объекта исследования из другого набора солей с целью получения трехкомпонентных систем, где эвтектический состав (этап 10) имеет температуру плавления меньше 400°C для выполнения логического условия (11.4). На этом операции 11.1 – 11.5 этапа 11 заканчиваются.

**Этап 12.** Проводим исследование четырехкомпонентных систем с использованием уже имеющихся данных по элементам ограничения (этапы 3–10).

На этапе 12.1 проводим уточнение полученных данных (11.1) (см. рис. 2, а, уравнений зависимостей (1), (2)) экстраполяцией до  $n = 4$ , а также дальнейшее аналитическое описание и построение верхней и нижней границ температур плавления по данным о температурах плавления индиви-

дуальных веществ, двух-, трех- и четырехкомпонентных эвтектик. На рис. 2, б показаны описанные границы, а пунктиром – экстраполирование зависимостей до  $n = 5$ . Уравнения зависимостей верхних и нижних границ температур плавления от числа компонентов следующие:

верхняя граница:

$$t^1 = 0.0021 + 0.00002n^2 \ln n - 0.001/n \quad (5)$$

$(r^2 = 0,9999)$ ,

нижняя граница:

$$\ln t = 6.42 - 0.11x - 0.51 \ln(n)/n^2 \quad (6)$$

$(r^2 = 1)$ .

Прогнозируемый диапазон температур плавления пятикомпонентной эвтектики – от 343 до 370.

Операция 12.2 этапа 12 включает в себя определение удельных энтальпий всех выявленных на этапе 12 эвтектик четырехкомпонентных систем.

Операция 12.3 этапа 12 – проводим уточнение полученных данных этапа 11.2 (см. рис. 3, а, с учетом уравнений зависимостей (3), (4) и экстраполяцией до  $n = 4$ ). На рис. 3, б показаны очерченные границы, а пунктиром – экстраполирование зависимостей до  $n = 5$ . Уравнения зависимостей верхних и нижних границ удельной энтальпии плавления от числа компонентов, следующие:

верхняя граница:

$$(\Delta_m H)^{-1} = 0.00096 + 0.00109(\ln(n))^2 + 0.00902 \ln(n)/n^2 \quad (7)$$

$(r^2 = 0.9999)$ ,

нижняя граница:

$$\ln(\Delta_m H) = 4.430 + 2.183 \ln(n)/n - 1.825 \ln(n)/n^2 \quad (8)$$

$(r^2 = 0.9453)$ .

Прогнозируемый диапазон удельной энтальпии плавления (кДж/кг) пятерной эвтектики – от 151 до 229.

Уравнения зависимостей верхних и нижних границ удельной энтальпии плавления от числа компонентов с помощью операции 12.4 этапа 12 проводится аналитическое описание и графическое построение изменения удельной энтальпии плавления от температуры плавления эвтектик от одного до четырех компонентов (с примером на одной четырехкомпонентной системе с минимальной температурой плавления эвтектического состава, рис. 4, а).

Операция 12.5 этапа 12 – по полученному графику зависимости (рис. 4, а) выбираем оптимальные составы с температурой плавления <400°C согласно логическому условию (11.4).

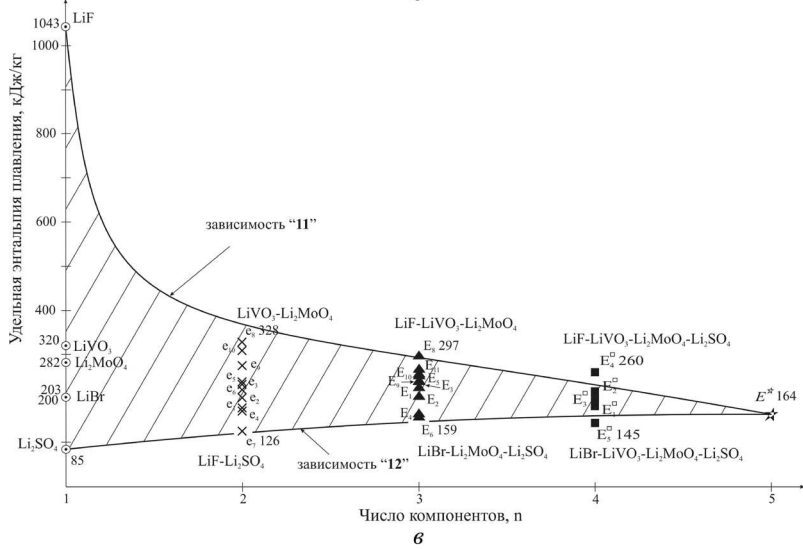
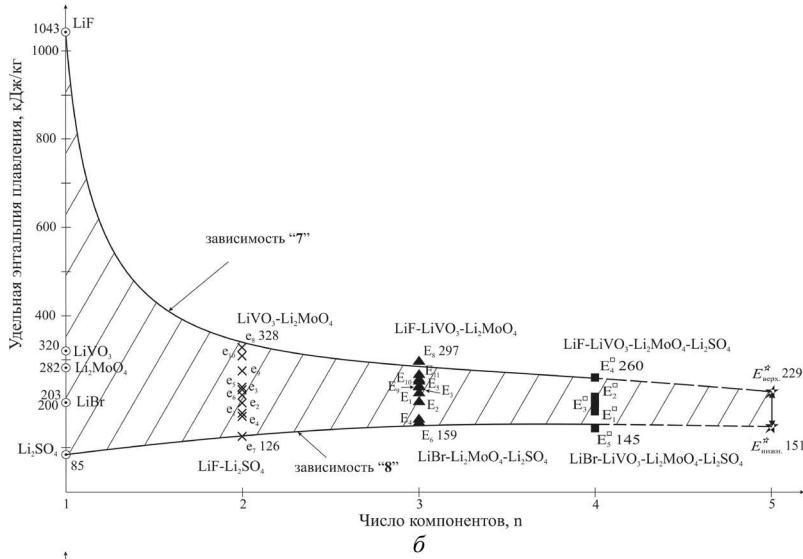
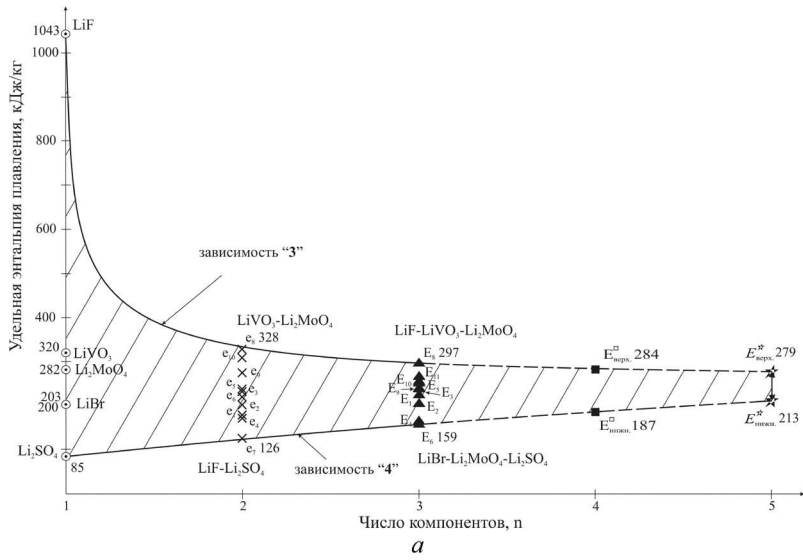


Рис. 3. Зависимости удельных энтальпий плавления с числом компонентов  $n$  от одного до 3, 4 и 5, входящих в систему  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$

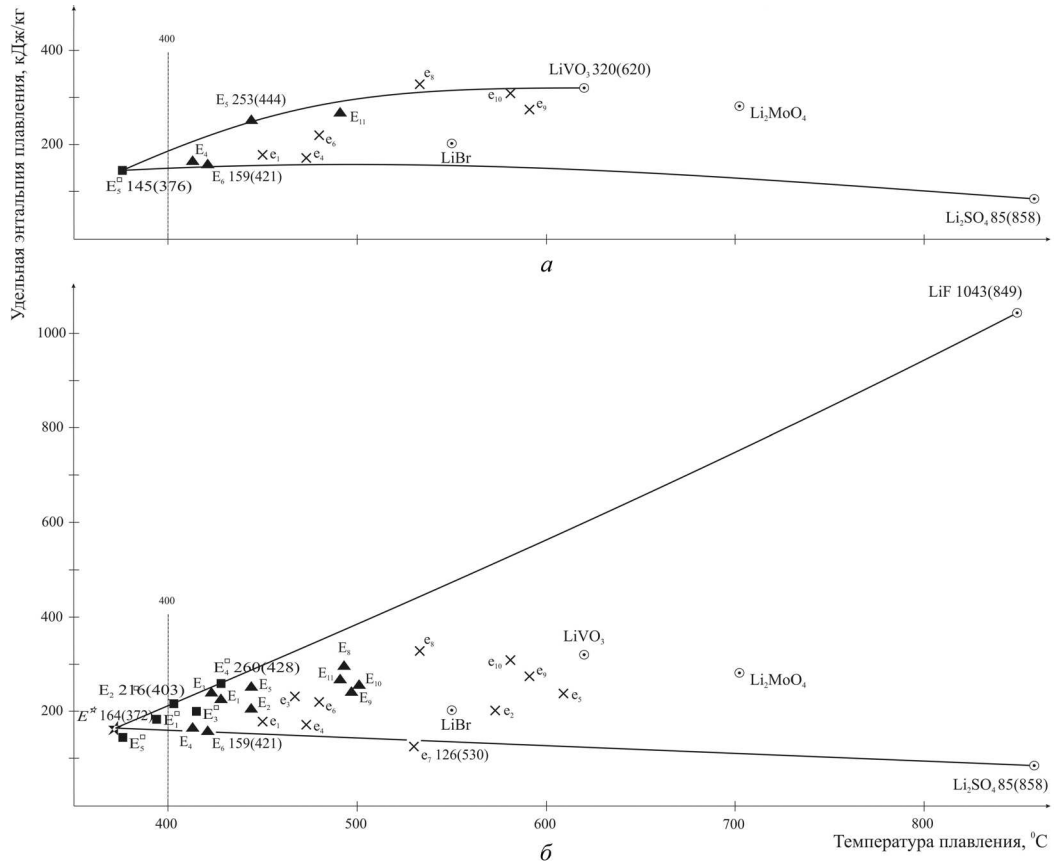


Рис. 4. Взаимосвязь удельной энтальпии плавления и температуры плавления эвтектик от индивидуальных веществ до четырех и пяти компонентов: *a* – для четырехкомпонентной системы LiBr-LiVO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; *б* – для пятикомпонентной системы LiF-LiBr-LiVO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Если условие выполняется, то переходим к следующему логическому условию (11.5), аналогично, как и для трехкомпонентных систем (операции 11.1 – 11.5 этапа 11).

**Этап 13.** Проводится исследование пятикомпонентной системы с использованием уже имеющихся данных по элементам ограничения (этапы 3–12).

Операцией 13.1 этапа 13 – проводим уточнение полученных данных на (12.1) (см. рис. 2, б, уравнения зависимостей (5), (6) и экстраполяцией до  $n = 5$ ) и дальнейшее аналитическое описание и построение верхней и нижней границ температур плавления по данным о температурах плавления индивидуальных веществ и от двух- до пятикомпонентной эвтектик. На рис. 2, в указаны границы. Уравнения зависимостей верхних и нижних границ температур плавления имеют вид:

верхняя граница:

$$t = 554.77 - 10.88n^2 + 0.52e^n + 303.7/n^2 \quad (9)$$

( $r^2 = 1$ ),

нижняя граница:

$$t = 549.17 + 0.88n^3 - 103.3(\ln(n))^2 - 319\ln(n)/n^2 \quad (10)$$

( $r^2 = 0.9999$ ).

Операция 13.2 этапа 13 включает в себя определение удельных энтальпий исследованной пятикомпонентной системы.

Операцией 13.3 этапа 13 проводим уточнение полученных данных (12.3) (см. рис. 3, б, уравнения зависимостей (7), (8) с экстраполяцией до  $n = 5$ ). Далее проводим аналитическое описание и графическое построение верхней и нижней границ удельной энтальпии плавления по данным об удельных энтальпиях плавления индивидуальных веществ и эвтектик от двух- до пяти компонентов. На рис. 3, в очерчены указанные границы. Уравнения верхней и нижней границ удельной энтальпии плавления, следующие:



верхняя граница:  

$$\Delta_m H = -2161.56 - 181.78n \ln(n) + 1666.72n^{0.5} + 1537.84/n^2$$
 $(r^2 = 1)$

нижняя граница:  

$$\Delta_m H = 1646.61 - 1563.40n + 13.67n^2 \ln(n) + 1606.83n^{0.5} \ln(n)$$
 $(r^2 = 0.9544).$

Если возникает необходимость исследования шестикомпонентных систем, тогда появится новая задача – определение характеристик всех пятикомпонентных систем, входящих в полученную шестикомпонентную систему (аналогично этапу 13, см. рис. 1 (этап 14)).

Операцией 13.4 этапа 13 проводится аналитическое описание и графическое представление изменения удельной энтальпии плавления от температуры плавления эвтектик от индивидуальных до пяти компонентов (с примером на исследованной пятикомпонентной системе, см. рис. 4, в).

Операцией 13.5 этапа 13 по полученному графику зависимости (см. рис. 4, в) выбираем оптимальные составы согласно логическому условию (11.4), чтобы температура плавления была ниже 400°C. Если условие выполняется, то переходим к следующему логическому условию (11.5); на этом этап заканчивается и заканчивается все описание блок-схемы.

Из полученных зависимостей видно, что при экстраполяции до n=5 по температуре плавления от n = 1–4 по сравнению со значениями экстраполяции от n = 1–3 до n = 5 интервал предположительного нахождения температуры пятикомпонентной эвтектической точки сравнительно одинаков. Так, для прогноза по n = 1–4 составляет 27°C (от 343 до 370), а для прогноза значений от 1–n = 3 составляет 23°C (от 395 до 418). Но стоит отметить, что в случае экстраполяции от n = 1–4 сам интервал снижается в область более низких температур, что в конечном итоге (после экспериментального нахождения температуры плавления пятикомпонентной эвтектики) ближе к реальному значению (372°C): выше всего на 2°C от верхнего предела полученного интервала.

Аналогичные выводы можно сделать и по прогнозированию удельной энтальпии плавления эвтектических точек.

В табл. 1 приведены характеристики систем, изученных авторами и рассмотренных в данной работе (см. рис. 2–4). В ней есть перспективные составы для использования их в качестве электролитов ХИТ и теплоаккумулирующих материалов. Из двух- и трехкомпонентных систем это составы: e<sub>1</sub> (LiF–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), E<sub>4</sub> (LiBr–LiVO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), E<sub>6</sub> (LiBr–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), E<sub>3</sub> (LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), M<sub>1</sub> (LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) и M<sub>2</sub> (LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Первые три состава можно использовать в каче-

Таблица 1

Характеристики эвтектик систем различной мерности

Система	Обозначение	Содержание компонентов, мол. %					Температура плавления, °C	Удельная энтальпия плавления, кДж/кг
		1*	2*	3*	4*	5*		
Двухкомпонентная система								
Li//Br, MoO <sub>4</sub> [6]	e <sub>1</sub>	73.0	27.0	-	-	-	450	179
Трехкомпонентные системы								
Li//F, Br, VO <sub>3</sub> [7]	E <sub>1</sub>	16.8	52.0	31.2	-	-	428	226
Li//F, Br, MoO <sub>4</sub> [8]	E <sub>2</sub>	18.0	72.0	10.0	-	-	444	206
Li//F, Br, SO <sub>4</sub> [9]	E <sub>3</sub>	21.5	61.0	17.5	-	-	423	240
Li//Br, VO <sub>3</sub> , MoO <sub>4</sub> [10]	E <sub>4</sub>	56.0	22.0	22.0	-	-	413	166
Li//Br, VO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> [11]	E <sub>5</sub>	52.0	38.0	10.0	-	-	444	253
Li//Br, MoO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> [12]	E <sub>6</sub>	65.0	21.0	14.0	-	-	421	159
Четырехкомпонентные системы								
Li//F, Br, VO <sub>3</sub> , MoO <sub>4</sub> [14]	E <sup>□</sup> <sub>1</sub>	19.3	45.0	32.7	3.0	-	394	183
Li//F, Br, VO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> [15]	E <sup>□</sup> <sub>2</sub>	20.0	45.7	25.7	8.6	-	403	216
Li//F, Br, MoO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> [16]	E <sup>□</sup> <sub>3</sub>	13.3	62.0	9.3	15.4	-	415	200
Li//F, VO <sub>3</sub> , MoO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> [17]	E <sup>□</sup> <sub>4</sub>	25.0	43.8	16.5	14.8	-	428	260
Li//Br, VO <sub>3</sub> , MoO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> [18]	E <sup>□</sup> <sub>5</sub>	40.0	32.0	20.0	8.0	-	376	145
Пятикомпонентная система								
Li//F, Br, VO <sub>3</sub> , MoO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> [19]	E*	4.0	38.4	30.8	19.2	7.6	372	164

\*1, 2, 3, 4, 5 – порядок солей, приведенных в обозначения систем.



стве электролитов ХИТ, так как они обладают низкой удельной энтальпией плавления (179, 166 и 159 кДж/кг соответственно). Четвертый состав можно использовать в качестве теплоаккумулирующего материала, так как он имеет средние значения температуры плавления 423°C и удельной энтальпии плавления 240 кДж/кг. На этот состав получен патент на изобретение [20].

В табл. 2 приведены сравнительные характеристики физико-химических свойств состава  $E_3$  (LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и состава, выбранного в качестве прототипа [21].

Из четырехкомпонентных систем стоит выделить следующие составы с температурой ниже 400°C:  $E^{\square}_1$  (LiF–LiBr–LiVO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>),  $E^{\square}_5$  (LiBr–LiVO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), а также состав не-

посредственно самой пятикомпонентной эвтектики  $E^*$  372°C. Все приведенные составы имеют низкую удельную энтальпию плавления, а следовательно, могут использоваться в качестве электролитов ХИТ. На состав  $E^{\square}_1$  (LiF–LiBr–LiVO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) получен патент на изобретение [22] (табл. 3). Как видно из табл. 3, по сравнению с известным составом [23] температура плавления снижена на 84–99°C, а удельная энтальпия плавления снижена до 101–145 кДж/кг. Указанные преимущества значительно снижают энергозатраты на плавление состава, т.е. приведение состава в рабочее (расплавленное) состояние. Также получен патент на состав  $E^{\square}_5$  (LiBr–LiVO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (табл. 4) [24]. В табл. 4 приведены результаты по всей проделанной работе.

Таблица 2  
Сравнительные характеристики физико-химических свойств теплоаккумулирующего материала [20] и состава, выбранного в качестве прототипа [21]

Составы	Состав смеси, мас. %			Удельная энтальпия плавления, кДж/кг	Температура плавления, °C
	LiF	LiBr	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Прототип	14,1	-	85,9	126	530
Предлагаемый					
1	7,1	68,1	24,8	232	423
2	7,4	67,1	25,5	234	421
3	7,8	66,8	25,4	249	426
4	7,2	66,0	26,8	246	423

Таблица 3  
Сравнительные характеристики физико-химических свойств электролита ХИТ [22] и состава, выбранного в качестве прототипа [23]

Составы	Состав смеси, мас. %				Удельная энтальпия плавления, кДж/кг	Температура плавления, °C
	LiF	LiVO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	LiBr		
Прототип	18,0	53,0	29,0	-	297	493
Предлагаемый						
1	5,8	40,4	6,2	47,5	176	409
2	6,3	41,1	6,1	46,5	152	409
3	6,0	41,3	6,2	46,6	183	394
4	5,9	42,4	6,0	45,8	191	409
5	5,8	40,4	8,2	45,5	196	403

Таблица 4  
Составы систем, защищенные патентами

Система	Область применения	Выходные данные
LiF–LiBr–Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Теплоаккумулирующий состав (ТС)	[20]
LiF–LiBr–LiVO <sub>3</sub> –Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Электролит для химического источника тока (ХИТ)	[22]
LiBr–LiVO <sub>3</sub> –Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> –Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ХИТ	[24]
LiF–LiBr–LiVO <sub>3</sub> –Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> –Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ХИТ	[25]

## ВЫВОДЫ

1. Разработан алгоритм поиска оптимальных солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов по двум параметрам (температура и удельная энтальпия плавления) на примере пятикомпонентной системы Li // F, Br, VO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>.

2. Получены аналитические и графические зависимости температур плавления и удельных энтальпий плавления от числа компонентов ( $n = 1-5$ ), входящих в систему LiF–LiBr–LiVO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

3. Построены графические зависимости удельных энтальпий плавления от температур плавления составов с выделением областей, зависящих от двух параметров.

4. Три состава защищены патентами на изобретения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
2. Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Кондратюк И. М. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Международн. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2005. С. 512 – 515.
3. Губанова Т. В. Фазовые равновесия в шестикомпонентной системе Li|F, Cl, VO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub> и элементах ее ограничения: дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2003. 125 с.
4. Кошкарлов Ж. А., Луцкий В. И., Мохосов М. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, вып. 6. С. 1480–1483.
5. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Металлургия, 1977.
6. Губанова Т. В., Фролов Е. И., Гаркушин И. К. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 12. С. 2095–2098.
7. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2007. Т. 21, № 4. С. 52–55.
8. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Данилушкина Е. Г. Инновационный потенциал естественных наук: тр. междунар. науч. конф.: в 2 т. Пермь, 2006. Т.1. Новые материалы и химические технологии.

9. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К., Афанасьева О. Ю. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 12. С. 129–131.

10. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К., Архипов Г. Г., Баталов Н. Н. // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2006): материалы III Всерос. конф.: в 2 т. Воронеж: Научная книга, 2006. С. 243–244.

11. Фролов Е. И., Губанова Т. В. // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. VI Всерос. конф. молодых учёных. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2007. С. 209–211.

12. Фролов Е. И., Поларшинов Л. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. VII Всерос. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. С. 158–159.

13. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984.

14. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т. М.: Граница, 2007. Т. 2.

15. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XVIII рос. молодёжной науч. конф., посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В. А. Кузнецова. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. С. 416–417.

16. Фролов Е. И., Губанова Т. В. // Тез. докл. XVII Менделеевской конф. молодых ученых. Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та. 2007. С. 108.

17. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 2. С. 308–311.

18. Фролов Е. И., Филиппова Г. А., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XIX Рос. молодёжной науч. конф., посвящ. 175-летию со дня рождения Д. И. Менделеева. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2009. С. 380–381.

19. Фролов Е. И., Филиппова Г. А., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Abstracts of the XVII Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia: in 2 Vol. Kazan: Innovation Publishing House «Butlerov Heritage» Ltd, 2009. Vol. 2. P. 353.

20. Пат. 2326920 Россия, МПК<sup>6</sup> C09K 5/06. Теплоаккумулирующий состав.

21. Справочник по плавкости солевых систем. / под ред. Н. К. Воскресенской/ М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1.

22. Пат. 2340982 Россия, МПК<sup>6</sup> H01M 6/20. Электролит для химического источника тока.

23. Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50, № 11. С. 1892–1896.

24. Пат. 2410799 Россия, МПК<sup>6</sup> H01M 6/00. Электролит для химического источника тока.

25. Пат. 2399994 Россия, МПК<sup>6</sup> H01M 6/20. Электролит для химического источника тока.