

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ  
 $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$  ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ  
СИСТЕМЫ  $\text{Li}, \text{K}\|\text{F}, \text{Cl}, \text{CrO}_4$

© 2022 г. М. А. Демина<sup>a</sup>, Е. М. Егорова<sup>a</sup>, \*, И. К. Гаркушин<sup>a</sup>, Е. О. Игнатьева<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 27.03.2022 г.

Четырехкомпонентные системы на основе галогенидов и хроматов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, сред для синтеза различных соединений и др. Проанализирована четырехкомпонентная взаимная система  $\text{Li}, \text{K}\|\text{F}, \text{Cl}, \text{CrO}_4$ . Проведено ее разбиение на симплексы с использованием теории графов. Построено древо фаз системы, на основании которого осуществлен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в стабильных элементах. В стабильном треугольнике  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{CrO}_4$  с помощью рентгенофазового анализа подтверждены кристаллизующиеся фазы. Методом дифференциального термического анализа исследованы фазовые равновесия в стабильном тетраэдре  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$ , установлены характеристики четырехкомпонентной эвтектики (экв. %):  $\text{LiF} = 1.0$ ,  $\text{LiCl} = 29.8$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4 = 45.5$ ,  $\text{KCl} = 23.7$ , температура плавления  $305^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, эвтектика, ликвидус, электролит, теплоаккумулирующий материал

**DOI:** 10.31857/S0044457X22100154

ВВЕДЕНИЕ

В современной науке и технике увеличивается практическое использование расплавленных солевых смесей, представляющих собой в большинстве случаев многокомпонентные системы. Исследование солевых конденсированных систем проводится в России и за рубежом, при этом результаты экспериментального изучения четырех-, пятикомпонентных и более систем в основном встречаются в российских источниках [1–4]. Композиции на основе солей применяются для получения расплавляемых электролитов химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, сред для синтеза различных соединений, электролитных сред для электроосаждения редкоземельных элементов [5–11]. Расплавленные галогенидные соли с высокой ионной проводимостью и термической стабильностью являются основными электролитами для стационарных жидкотвердотельных батарей [12].

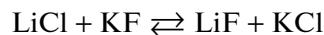
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Объектом исследования являлась четырехкомпонентная взаимная система  $\text{Li}, \text{K}\|\text{F}, \text{Cl}, \text{CrO}_4$ , треугольная призма и развертка граневых элементов,

которой представлены на рис. 1. На первом этапе изучения системы разбивали на симплексы с применением теории графов [13]. Объект  $\text{Li}, \text{K}\|\text{F}, \text{Cl}, \text{CrO}_4$  состоит из девяти двухкомпонентных, двух трехкомпонентных и трех трехкомпонентных взаимных систем, данные о характере ликвидусов которых взяты из источников [14–20].

В трехкомпонентных взаимных системах в точках конверсии (на рис. 1 обозначены  $K_1, K_2, K_3$ ) протекают реакции ионного обмена, для которых рассчитаны  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r G_{298}^\circ$ :

точка  $K_1$  (система  $\text{Li}, \text{K}\|\text{F}, \text{Cl}$ )



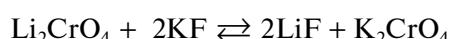
( $\Delta_r H_{298}^\circ = -153.5$  кДж;  $\Delta_r G_{298}^\circ = -148.9$  кДж),

точка  $K_2$  (система  $\text{Li}, \text{K}\|\text{Cl}, \text{CrO}_4$ )



( $\Delta_r H_{298}^\circ = -40.4$  кДж;  $\Delta_r G_{298}^\circ = -27.6$  кДж),

точка  $K_3$  (система  $\text{Li}, \text{K}\|\text{F}, \text{CrO}_4$ )



( $\Delta_r H_{298}^\circ = -113.1$  кДж;  $\Delta_r G_{298}^\circ = -121.2$  кДж).

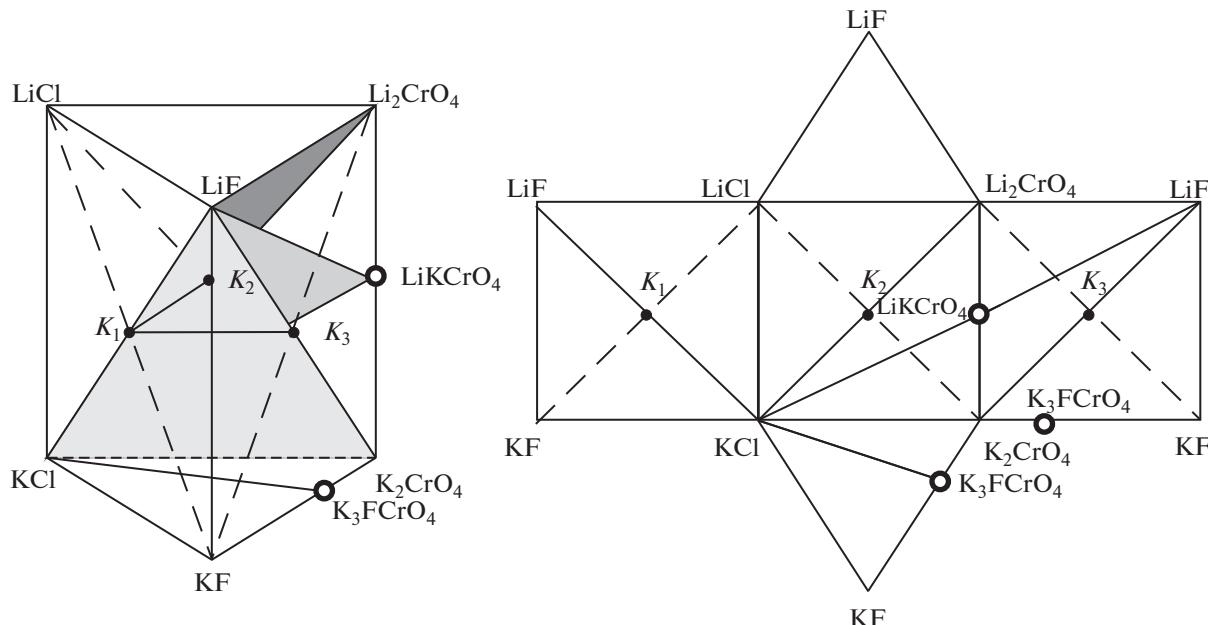


Рис. 1. Призма составов и развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub>.

Продукты реакций являются стабильными диагоналями в трехкомпонентных взаимных системах (на рис. 1 секущие LiF–KCl, KCl–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). В двухкомпонентных системах Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и KF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> образуются соединения конгруэнтного плавления LiKCrO<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>FCrO<sub>4</sub>. В трехкомпонентной взаимной системе Li, K||F, CrO<sub>4</sub> соединение K<sub>3</sub>FCrO<sub>4</sub> выклинивается, следовательно, секущая LiF–K<sub>3</sub>FCrO<sub>4</sub> отсутствует [20]. Информация об элементах ограничения и стабильных диагоналях служит основой для составления матрицы смежности системы Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub> (табл. 1).

На основании табл. 1 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_1 + X_4X_6X_7)(X_2 + X_4X_7)(X_4 + X_6).$$

Таблица 1. Матрица смежности системы Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub>

Вещество	Индекс	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$
LiCl	$X_1$	1	1	1	0	1	0	0
Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$X_2$		1	1	0	1	1	0
LiF	$X_3$			1	1	1	1	1
KF	$X_4$				1	1	0	1
KCl	$X_5$					1	1	1
LiKCrO <sub>4</sub>	$X_6$						1	1
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$X_7$							1

После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов:

$$X_1X_2X_4 + X_1X_2X_6 + X_1X_4X_7 + X_4X_6X_7.$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов получен набор стабильных ячеек и отвечающие им соли:

$$\text{I. } X_3X_5X_6X_7 (\text{LiF–KCl–LiKCrO}_4\text{–K}_2\text{CrO}_4).$$

$$\text{II. } X_1X_2X_6 (\text{LiF–KF–KCl–K}_2\text{CrO}_4).$$

$$\text{III. } X_1X_4X_7 (\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{–LiF–KCl–LiKCrO}_4).$$

$$\text{IV. } X_4X_6X_7 (\text{LiCl–Li}_2\text{CrO}_4\text{–LiF–KCl}).$$

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущие элементы (стабильные треугольники): LiF–KCl–LiKCrO<sub>4</sub>, LiF–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl и LiF–KCl–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Четырехкомпонентная взаимная система Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub> разбивается тремя секущими треугольниками на четыре стабильных тетраэдра: LiF–LiCl–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl, LiF–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl–LiKCrO<sub>4</sub>, LiF–KCl–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–LiKCrO<sub>4</sub>, LiF–KF–KCl–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Исходя из проведенного разбиения системы Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub>, построено древо фаз (рис. 2), на основании которого можно осуществить прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы. Поскольку в ограничивающих системах присутствует эвтектический тип взаимодействия и твердых растворов замещения не образуется, можно прогнозировать, что количество кристаллизующихся фаз будет

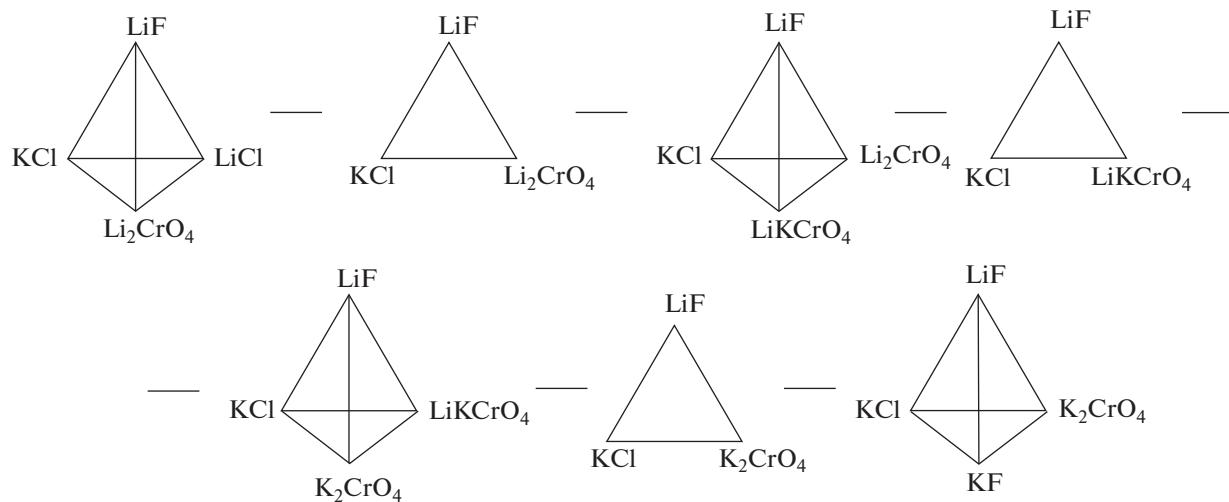


Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub>.

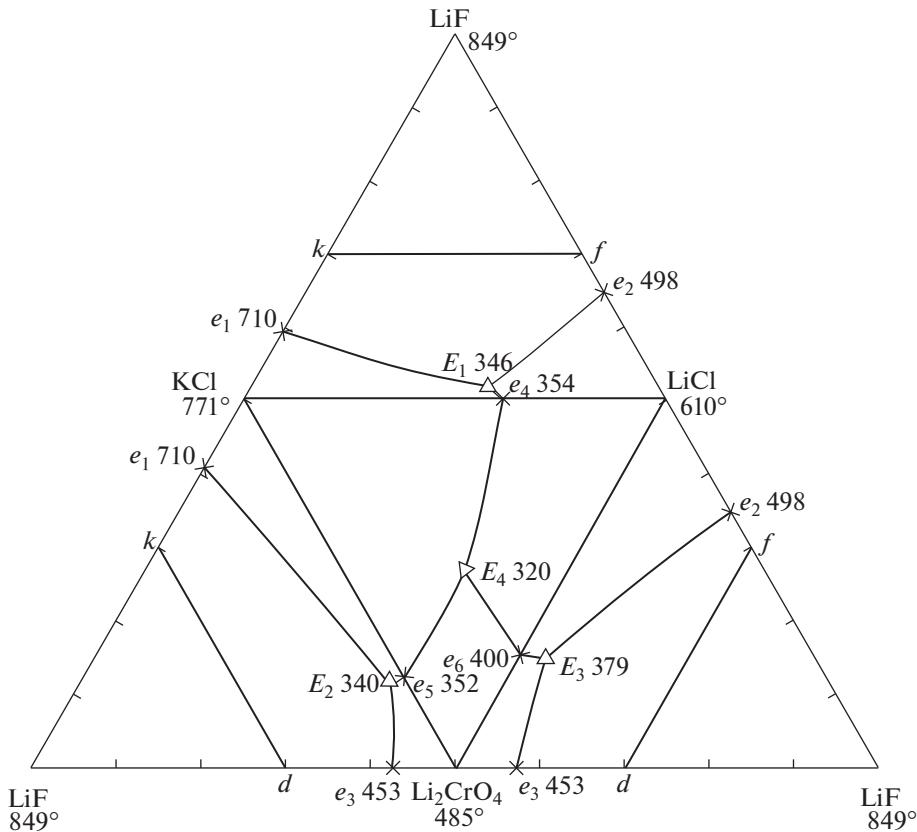
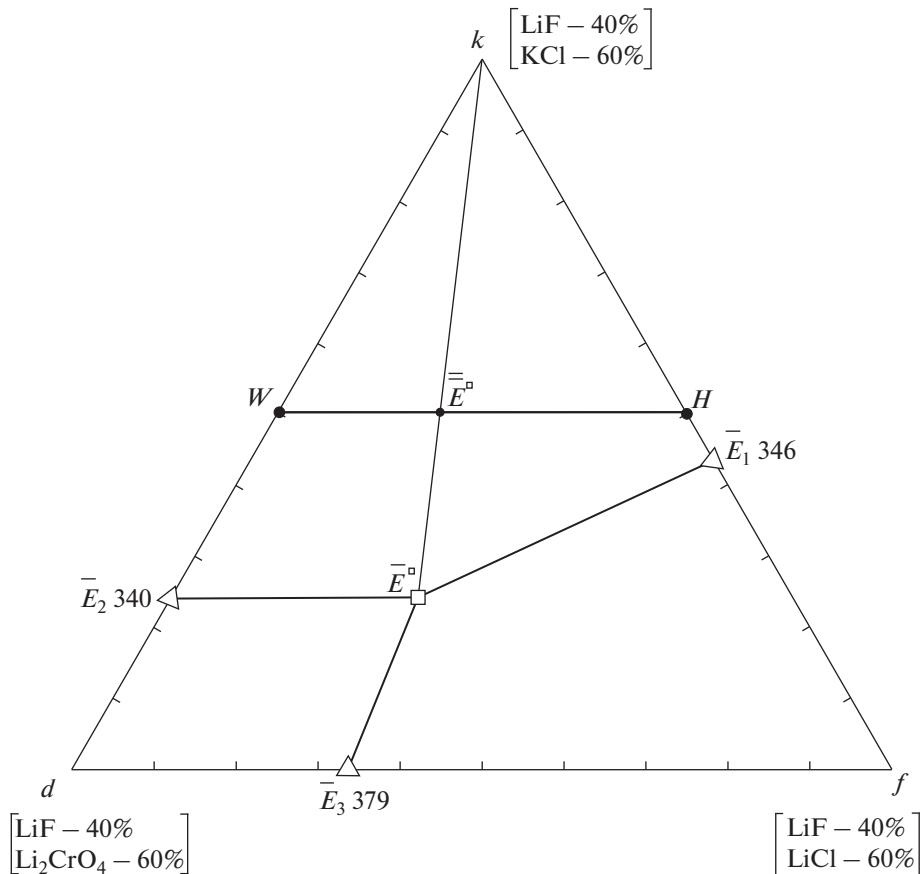


Рис. 3. Развертка граневых элементов тетраэдра LiF–LiCl–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub>.

равно мерности симплекса: в стабильных треугольниках три фазы, а в тетраэдрах – четыре. Вершины фигур – это кристаллизующиеся фазы, например, в треугольнике LiF–KCl–LiKCrO<sub>4</sub> будут кристаллизоваться три фазы: фторид лития, хлорид калия и соединение LiKCrO<sub>4</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt–Pt/Rh-термопары в интервале температур 300–900°C. Холодные

Рис. 4. Политермическое сечение  $kdf$  тетраэдра  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$ .

спаи термопар термостатировали при  $0^\circ\text{C}$  в сосуде Дьюара с тающим льдом. Масса навесок составляла 0.3 г. Все составы — эквивалентные доли, выраженные в процентах [21–24]. Исходные реагенты имели квалификацию “х. ч.” ( $\text{LiCl}$ ), “ч. д. а.” ( $\text{LiF}$ ,  $\text{KCl}$ ), “ч.” ( $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), индифферентное вещество — свежепрокаленный оксид алюминия. Температуры плавления веществ и полиморфных переходов ( $\alpha \rightleftharpoons \beta(\text{Li}_2\text{CrO}_4) = 430^\circ\text{C}$ ,  $\alpha \rightleftharpoons \beta(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 666^\circ\text{C}$ ) соответствовали справочным данным [25, 26]. Рентгенофазовый анализ (РФА) составов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемку дифрактограмм осуществляли при  $\text{Cu}K_\alpha$ -излучении с никелевым  $\beta$ -фильтром.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучен стабильный тетраэдр  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$ , развертка граневых элементов которого приведена на рис. 3. Все двухкомпонентные и трехкомпонентные системы характеризуются эвтектическим типом плавления:  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  [14],  $\text{LiF}-\text{LiCl}$  [15],  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$  [16],  $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$  [20],

$\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$  [16],  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$  [20],  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{KCl}$  [19]. Стабильный треугольник  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$  исследован ранее, в нем определена трехкомпонентная эвтектика [27]. Планирование эксперимента в системе  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$  проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода. Исходя из расположения точек нонвариантного равновесия в системах низшей мерности, для определения температуры плавления и состава четырехкомпонентной эвтектики выбрано политермическое сечение  $kdf$ , треугольник которого представлен на рис. 4:  $k[\text{LiF} - 40\%; \text{KCl} - 60\%]-d[\text{LiF} - 40\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 60\%]-f[\text{LiF} - 40\%; \text{LiCl} - 60\%]$ . Сечение  $kdf$  расположено в объеме кристаллизации фторида лития. Точки  $\bar{E}_1$ ,  $\bar{E}_2$ ,  $\bar{E}_3$  являются проекциями соответствующих эвтектик, нанесенных из вершины фторида лития на стороны сечения  $kdf$ .

В сечении  $kdf$  для экспериментального изучения выбран одномерный политермический разрез  $WH$ :  $W[\text{LiF} - 40\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 30\%; \text{KCl} - 30\%]-H[\text{LiF} - 40\%; \text{LiCl} - 30\%; \text{KCl} - 30\%]$ ,  $T-x$ -диаграмма которого приведена на рис. 5. На основании  $T-x$ -диаграммы разреза  $WH$  установлено направле-

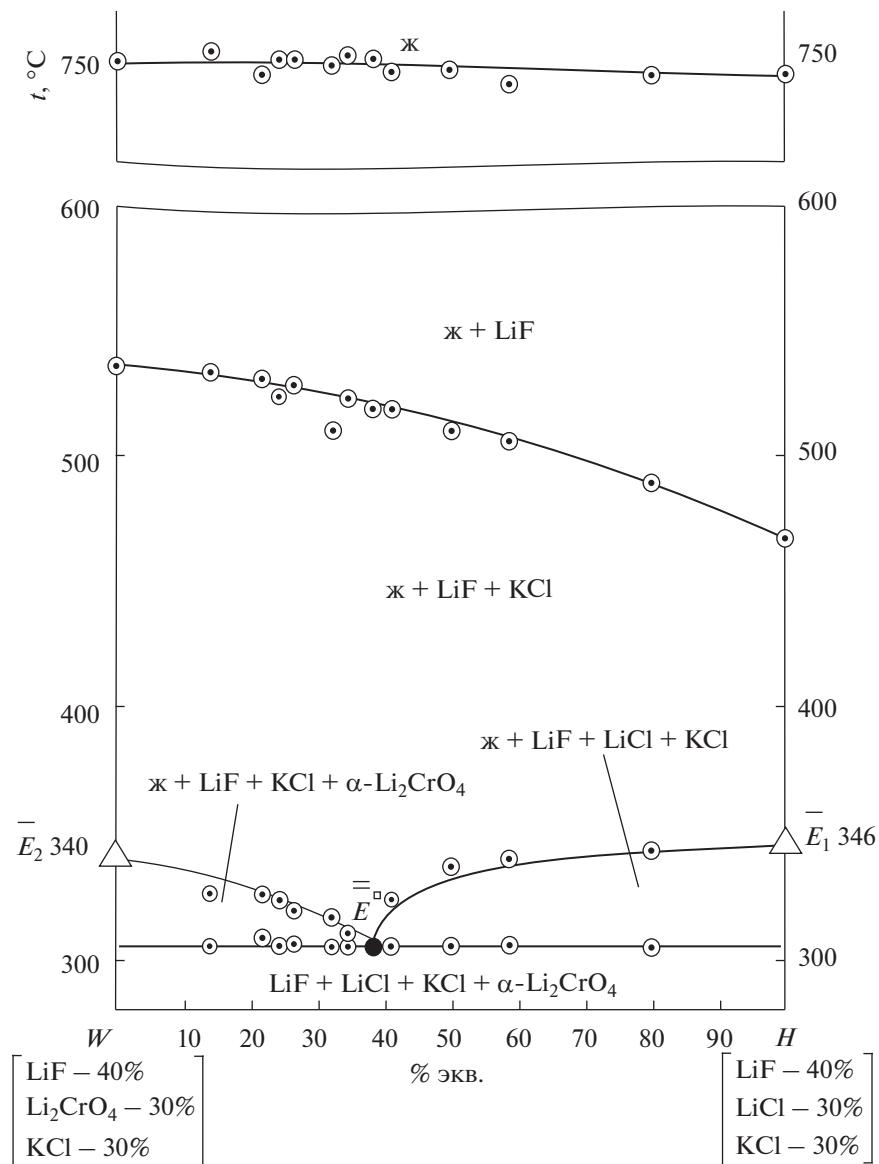


Рис. 5.  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $WH$  тетраэдра  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$ .

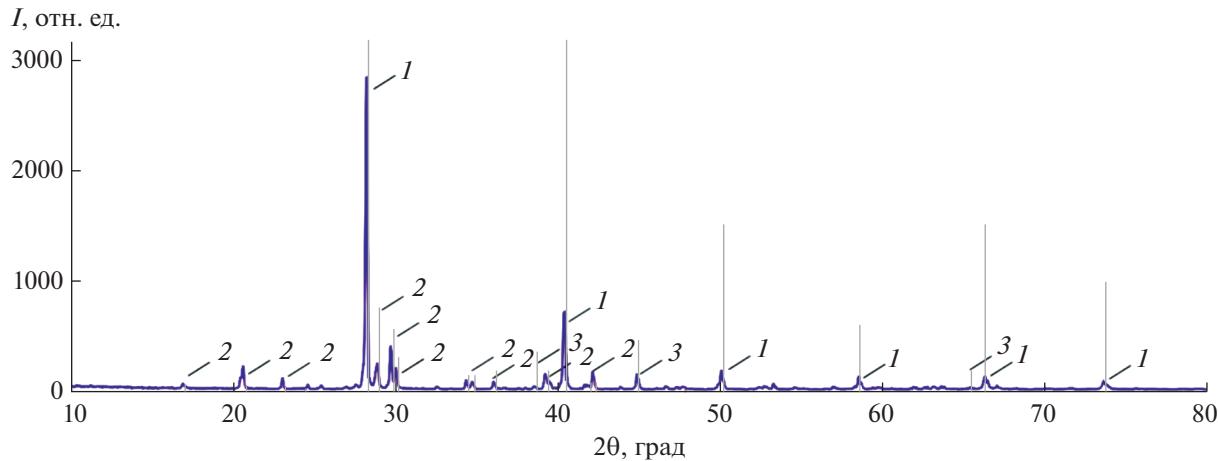
ние на проекцию четырехкомпонентной эвтектики  $\bar{E}^\square$  и соотношение концентраций хлорида и хромата лития в эвтектике.

В результате исследования полтермического разреза  $k \rightarrow \bar{E}^\square \rightarrow \bar{E}^\square$  (рис. S1) определен состав сплава, отвечающий точке  $\bar{E}^\square$ , которая является проекцией четверной эвтектики на двумерное полтермическое сечение  $kdf$ . Точка  $\bar{E}^\square$  характеризуется определенным соотношением компонентов – хлорида и хромата лития, хлорида калия.

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения

известных соотношений других компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития и проходящему через точку  $\bar{E}^\square$  (рис. S2). Состав эвтектики (экв. %): LiF – 1.0, LiCl – 29.8, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – 45.5, KCl – 23.7 с температурой плавления 305°C.

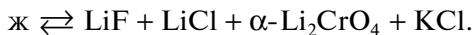
Кристаллизующиеся фазы в четырехкомпонентной взаимной системе Li, K<sub>2</sub>F, Cl, CrO<sub>4</sub> подтверждены РФА для стабильного элемента древа фаз – треугольника LiF–KCl–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (рис. 6). Дифрактограмма показала наличие трех кристаллических фаз в сплаве: фторида лития, хлорида калия и низкотемпературной полиморфной модификации хромата калия.



**Рис. 6.** Дифрактограмма сплава состава (экв. %) 12% LiF + 44% KCl + 44% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>: 1 – KCl (PDF 01-074-9685), 2 –  $\alpha$ -K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (PDF 00-015-0365), 3 – LiF (PDF 01-071-4663).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при фазовом переходе из жидкого в кристаллическое состояние число кристаллизующихся фаз в стабильных элементах четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, CrO<sub>4</sub> равно мерности симплексов (в треугольниках – три фазы, в тетраэдрах – четыре). Тетраэдр LiF–LiCl–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl состоит из четырех объемов кристаллизации: фторида, хлорида, хромата лития (низкотемпературная модификация) и хлорида калия. Фазовая реакция, отвечающая четырехкомпонентной эвтектике:



## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100154>

**Рис. S1.**  $T$ – $x$ -диаграмма разреза  $k \rightarrow \bar{E}^\square \rightarrow \bar{E}^\square$  тетраэдра LiF–LiCl–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl.

**Рис. S2.**  $T$ – $x$ -диаграмма разреза LiF  $\rightarrow \bar{E}^\square \rightarrow E^\square$  тетраэдра LiF–LiCl–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393. [Akhmedova P.A., Gasanaliev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1390.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X17100154>
- Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 791. [Akhmedova P.A., Gasanaliev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 837.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X1806020X>
- Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Кагагасанов М.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 403. [Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 3. P. 470.] <https://doi.org/10.7868/S0044453718030020>
- Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 61. № 1. С. 374. [Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 324.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030034>
- Пройдакова В.Ю., Александров А.А., Воронов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 764. [Proydakova V.Y., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 834.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060161>
- Fujiwara S., Inaba M., Tasaka A. // J. Power Sources. 2010. P. 7691. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.032>
- Mantha D., Wang T., Reddy R.G. // J. Phase Equilib. Diffus. 2012. V. 33. № 2. P. 110. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0005-4>
- Jian L.-X., Wu X.-Y., Tan Y.-Q. // J. Hum. Un. Nat. Sciences. 2014. V. 41. № 12. P. 75.
- Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. P. 916. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0695-3>
- Masset P., Poinsot J.-Y., Schoeffert S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 2. P. A405. <https://doi.org/10.1149/1.1850861>

11. *Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 9. P. A1432. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
12. *Gong Q., Ding W., Bonk A. et al.* // J. Power Sources. 2020. V. 475. P. 228674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228674>
13. *Ore O.* Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
14. Диаграммы плавкости солевых систем / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. Ч. II. 416 с.
15. Диаграммы плавкости солевых систем / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. Ч. III. 204 с.
16. *Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С. и др.* Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1, 2005. 118 с.
17. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И.* и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
18. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И.* и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2. 585 с.
19. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 392 с.
20. *Бухалова Г.А., Топшиноева З.Н.* Системы Li, K||Cl, CrO<sub>4</sub>, Li, K||Br, CrO<sub>4</sub> // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 5. С. 1375.
21. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
22. *Wagner M.* Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. Р. 158.
23. *Мошенский Ю.В.* Приборы и техника эксперимента. М., 2003. Т. 46. № 6. С. 143.
24. *Федотов С.В., Мошенский Ю.В.* Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 23 с.
25. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
26. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
27. Демина М.А., Гаркушин И.К., Бехтерева Е.М. // Сб. тр. XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). СПб.: СПб. гос. политехн. ун-т, 2013. С. 133.