

На правах рукописи

Финогенов Антон Александрович

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ
ГАЛОГЕНИДОВ, СУЛЬФАТОВ И КАРБОНАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.1. Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Самара – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Общей и неорганической химии».

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Гаркушин Иван Кириллович**

Официальные оппоненты:

Кудряшова Ольга Станиславовна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», лаборатория биогеохимии техногенных ландшафтов естественнонаучного института, главный научный сотрудник;

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра «Общей и неорганической химии», профессор.

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита состоится 26 декабря 2024 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета по защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук 24.2.379.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» по адресу: г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, Самарский университет, корпус 22 в, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва», https://ssau.ru/resources/dis_protection/finogenov

Автореферат разослан « » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Савченков Антон Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время многие функциональные материалы (электролиты для химических источников тока, теплоаккумулирующие смеси, растворители неорганических веществ и др.) содержат соли щелочных элементов. Кроме того, такие соли, как сульфаты, карбонаты, фториды участвуют в процессах получения стекла и керамики. Также многокомпонентные солевые системы с участием солей щелочных элементов применяются в промышленности в качестве флюсов для сварки и пайки, для извлечения урановых и трансурановых элементов из облученного ядерного топлива, синтеза металлов и сплавов и многих других отраслях.

Многокомпонентные системы на основе галогенидов, сульфатов и карбонатов s^1 -элементов изучены недостаточно, поэтому являются перспективными для создания материалов на основе как эвтектических смесей, так и твердых растворов. Также изучение солевых систем позволяет выявить закономерности строения фазовых диаграмм, что вносит определенный вклад в общий массив теоретических знаний. Поэтому исследование систем из галогенидов, сульфатов, карбонатов щелочных металлов является актуальной задачей.

Объектом исследования в данной работе являются системы $MeHal-MeBr-Me_2SO_4-Me_2CO_3$ ($Me - Li, Na, K, Cs, Hal - F, Cl, I$) и системы меньшей мерности, входящие в них. Предметом изучения являются фазовые комплексы систем.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ Самарского государственного технического университета № 0778-2020-0005 и № FSSE-2023-0003.

Степень разработанности темы. Обзор научной и патентной выявил, что несмотря на большое количество проведенных исследований различных двухкомпонентных и некоторых трех- и четырехкомпонентных систем на основе галогенидов, сульфатов и карбонатов s^1 -элементов четырехкомпонентные системы $MeHal-MeBr-Me_2SO_4-Me_2CO_3$ ($Me - Li, Na, K, Cs, Hal - F, Cl, I$) и некоторые трехкомпонентные, входящие в их состав, а также трехкомпонентные взаимные системы $Li^+, Me^+ || Br^-, CO_3^{2-} (Me^+ - Na^+, Cs^+)$, остались неизученными.

Цель работы: моделирование и исследование фазовых равновесий, закономерностей строения фазовых комплексов, химического взаимодействия в некоторых трех- и четырехкомпонентных системах из галогенидов, карбонатов, сульфатов лития, натрия, калия, цезия.

Основные задачи исследования:

– геометрическое моделирование фазовых комплексов трехкомпонентных систем, входящих в комплекс $MeHal-MeBr-Me_2SO_4-Me_2CO_3$ ($Me - Li, Na, K, Cs, Hal - F, Cl, I$) и трехкомпонентных взаимных систем $Li^+, Me^+ || Br^-, CO_3^{2-} (Me^+ - Na^+, Cs^+)$;

– описание химического взаимодействия в тройных взаимных системах $Li^+, Me^+ || Br^-, CO_3^{2-} (Me^+ - Na^+, Cs^+)$;

– экспериментальное исследование систем входящих в комплекс MeHal-MeBr-Me₂SO₄-Me₂CO₃²⁻ (Me – Li, Na, K, Cs, Hal – F, Cl, I), определение удельной энтальпии плавления и расчет по полученным экспериментальным данным энтропии плавления, удельной объемной энтальпии плавления;

– расчет свойств смесей (удельная энтальпия плавления, плотность, удельная теплоемкость, удельная электропроводность), отвечающих точкам нонвариантных равновесий;

– анализ топологии ликвидусов в некоторых рядах галогенидно-карбонатных и галогенидно-сульфатных систем.

Научная новизна работы:

– впервые проведено геометрическое моделирование фазовых комплексов трех- и четырехкомпонентных систем MeHal-MeBr-Me₂SO₄-Me₂CO₃ (Me – Li, Na, K, Cs, Hal – F, Cl, I);

– проведен расчет температур плавления и составов низкоплавких смесей минимумов и эвтектик в трехкомпонентных системах;

– построены древа фаз и описано химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах Li⁺, Me⁺||Br, CO₃²⁻ (Me⁺ – Na⁺, Cs⁺);

– описаны химические взаимодействия для смесей, отвечающих точкам эквивалентности, и методом ионного баланса для произвольно выбранных смесей в системах Li⁺, Me⁺||Br, CO₃²⁻ (Me⁺ – Na⁺, Cs⁺);

– впервые экспериментально изучены 6 трехкомпонентных систем (NaCl-NaBr-Na₂CO₃, NaCl-NaBr-Na₂SO₄, NaI-Na₂CO₃-Na₂SO₄, NaI-NaBr-Na₂SO₄, KI-KBr-K₂CO₃, KI-KBr-K₂SO₄), две трехкомпонентные взаимные системы (Li⁺; Me⁺||Br, CO₃²⁻), четыре четырехкомпонентных системы (LiCl-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaCl-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KCl-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄, KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄);

– определены температуры и энтальпии плавления смесей, отвечающих 9 составам с минимальной температурой плавления и 5 эвтектическим точкам;

– описаны фазовые равновесия для всех элементов фазовых диаграмм.

Практическая значимость работы:

Экспериментально получены данные о координатах низкоплавких смесей минимумов и эвтектик, а также их энтальпии плавления в системах NaCl-NaBr-Na₂CO₃, NaCl-NaBr-Na₂SO₄, NaI-Na₂CO₃-Na₂SO₄, NaI-NaBr-Na₂SO₄, KI-KBr-K₂CO₃, KI-KBr-K₂SO₄; LiCl-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaCl-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄, NaI-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KCl-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄, KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄, Li⁺, Me⁺||Br, CO₃²⁻. Выявленные низкоплавкие смеси могут служить основой для разработки теплоаккумулирующих материалов и расплавляемых электролитов химических источников тока, а также средами для растворения неорганических веществ. На смесь системы LiCl-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄ получен патент РФ №2778349. Данные о фазовых комплексах систем представляют интерес как справочный материал.

Методология и методы исследования. Диссертационная работа основана на общепринятых методах изучения фазовых равновесий в многокомпонентных солевых системах. В качестве источников информации использованы оригинальные научные статьи, материалы конференций,

информация об объектах интеллектуальной собственности, монографии и справочная литература. При организации и проведении экспериментального и теоретического исследования использованы общенаучные и специальные методы, такие как дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрия (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Для расчета составов минимумов на моновариантных кривых в тройных системах и эвтектик в тройных взаимных системах использован расчетный метод Мартыновой-Сусарева, с помощью программы «АС Моделирование фазовых диаграмм».

На защиту диссертационной работы выносятся:

1. Результаты моделирования ликвидусов, координат смесей с минимальной температурой плавления в трехкомпонентных системах NaCl-NaBr-Na₂CO₃, NaCl-NaBr-Na₂SO₄, NaI-Na₂CO₃-Na₂SO₄, NaI-NaBr-Na₂SO₄, KI-KBr-K₂CO₃, KI-KBr-K₂SO₄.

2. Результаты описания химического взаимодействия конверсионным методом и методом ионного баланса в системах Li⁺,Na⁺||Br⁻,CO₃²⁻, Li⁺,Cs⁺||Br⁻,CO₃²⁻.

3. Результаты экспериментального исследования методами ДТА, ДСК, ТГА, РФА шести трехкомпонентных систем (NaCl-NaBr-Na₂CO₃, NaCl-NaBr-Na₂SO₄, NaI-Na₂CO₃-Na₂SO₄, NaI-NaBr-Na₂SO₄, KI-KBr-K₂CO₃, KI-KBr-K₂SO₄), пяти четырехкомпонентных систем (LiCl-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaCl-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄, NaI-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KCl-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄, KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄) и двух трехкомпонентных взаимных систем Li⁺,Na⁺||Br⁻,CO₃²⁻, Li⁺,Cs⁺||Br⁻,CO₃²⁻.

4. Состав 9 смесей с минимальной температурой плавления на моновариантных кривых, 5 эвтектических смесей.

5. Результаты расчета и экспериментального определения свойств исследованных смесей.

Степень достоверности. Результаты проведенных исследований получены с применением сертифицированного и поверенного оборудования для обеспечения воспроизводимости данных, в том числе с использованием оборудования центра коллективного пользования СамГТУ.

Личное участие автора в получении научных результатов. Автором лично сформулирована тема, определены цели и задачи на основе анализа литературных источников, проведены организация, планирование и исполнение экспериментального исследования на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет». Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводилось с участием соавторов с определяющим вкладом диссертанта. Общая постановка цели и задач диссертационного исследования проведена совместно с научными руководителями. Финогеновым А.А. получены следующие наиболее существенные научные результаты:

– геометрические модели ликвидусов тройных и тройных взаимных систем;

- описание химического взаимодействия в трехкомпонентных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Me}^+ || \text{Br}, \text{CO}_3^{2-}$;
- координаты эвтектик и минимумов в тройных и тройных взаимных системах;
- фазовые диаграммы шести трехкомпонентных систем ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaI-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{CO}_3$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{SO}_4$), двух трехкомпонентных взаимных систем ($\text{Li}^+, \text{Me}^+ || \text{Br}, \text{CO}_3^{2-}$), четырех четырехкомпонентных систем ($\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KCl-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$);
- состав, температура и энтальпия плавления 9 смесей, с минимальной температурой и пяти эвтектик;
- описание фазовых равновесий всех элементов фазовых диаграмм;
- получен патент на теплоаккумулирующую смесь.

Апробация работы. Результаты работы в форме докладов и сообщений обсуждались и докладывались на научных конференциях: XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород 2017), Международная молодежная научная конференция "XIV Королёвские чтения", посвящённая 110-летию со дня рождения академика С.П. Королёва, 75-летию КуАИ-СГАУ-СамГУ-Самарского университета и 60-летию со дня запуска первого искусственного спутника Земли (Самара 2017), Всероссийская научно-практическая междисциплинарная конференции "Молодежь. Наука. Общество" (Тольятти 2018), Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019 (Екатеринбург 2019), Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020 (Екатеринбург 2020), Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020 (Екатеринбург 2021), XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (Санкт-Петербург 2022).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных и электронных работ, из них 3 статьи в изданиях из перечня ВАК, 6 работ в трудах научных конференций и один патент.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 175 страницах и включает введение, аналитический обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список литературы из 165 наименований, приложение; таблиц 8; рисунков 99.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, приведена формулировка целей и задач диссертационной работы, описаны научные результаты с точки зрения новизны, приведены значимые аспекты выполненной работы, основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, данные по апробации, а также сведения об объёме и структуре диссертации.

В **аналитической части** работы приведено описания областей применения ингредиентов и смесей, обзор и анализ систем низшей мерности, входящих в изучаемые системы.

В теоретической части проведено геометрическое моделирование ликвидусов систем $M\text{Hal}-M\text{Br}-M_2\text{CO}_3$ ($M_2\text{SO}_4$) (M - Na^+ , K^+ , $\text{Hal}-\text{Br}$, I). В каждой системе возможно три варианта ликвидусов с учетом образования твердых растворов и отсутствием минимума, с наличием минимума и эвтектикой. В тройных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}, \text{CO}_3^{2-}$ и $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}, \text{CO}_3^{2-}$ возможно девять вариантов ликвидусов. На основе древ фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах.

Химическое взаимодействие описано конверсионным методом и методом ионного баланса для произвольно выбранных смесей в системах $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}, \text{CO}_3^{2-}$ и $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}, \text{CO}_3^{2-}$. Проведен расчет тепловых эффектов и энергий Гиббса реакций ионного обмена.

В экспериментальной части отражены данные изучения смесей в системах методами ДТА, ТГА, РФА и ДСК. Исследованы 6 трехкомпонентных, 2 трехкомпонентных взаимных, 4 четырехкомпонентных систем. В качестве примера приведено изучение тройной системы $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{CO}_3$. В поле кристаллизации сульфата натрия был выбран политермический разрез А [$\text{Na}_2\text{SO}_4 - 60.0$ мол.%, $\text{NaCl} - 40.0$ мол.%] – В [$\text{Na}_2\text{SO}_4 - 60.0$ мол.%, $\text{NaBr} - 40.0$ мол.%], который исследован методом ДТА. Выявлено направление на точку с минимальной температурой плавления (рис.1,2). Изучая смеси с уменьшением содержания карбоната натрия на разрезе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{M}_3 - M_3$, был определен состав минимума M_3 24.0 мол.% NaCl , 36.0 мол.% NaBr и 40.0 мол.% Na_2CO_3 (рис.3). Кривая ДТА охлаждения смеси минимума представлена на рисунке 4. Рентгенограмма смеси M_3 (рис. 5) подтвердила образование в системе твердого раствора замещения $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Аналогично изучены еще пять трехкомпонентных систем, в каждой из которых наблюдается образование твердых растворов замещения с минимальной температурой плавления.

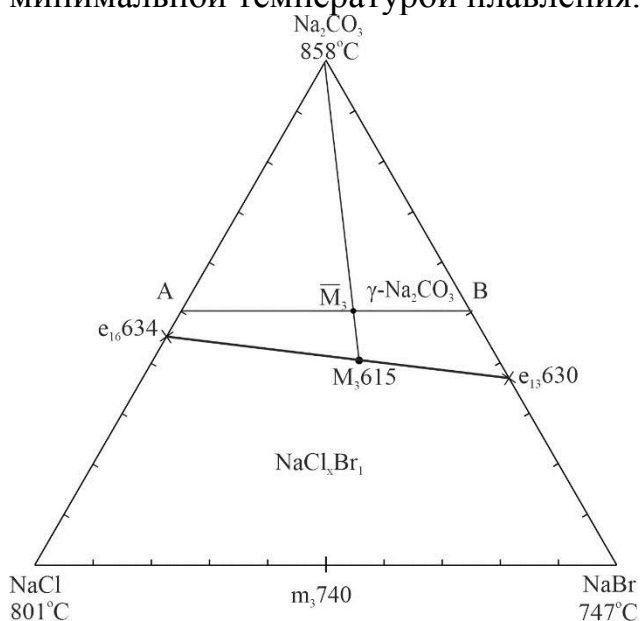


Рисунок 1 – Фазовый комплекс системы $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{CO}_3$

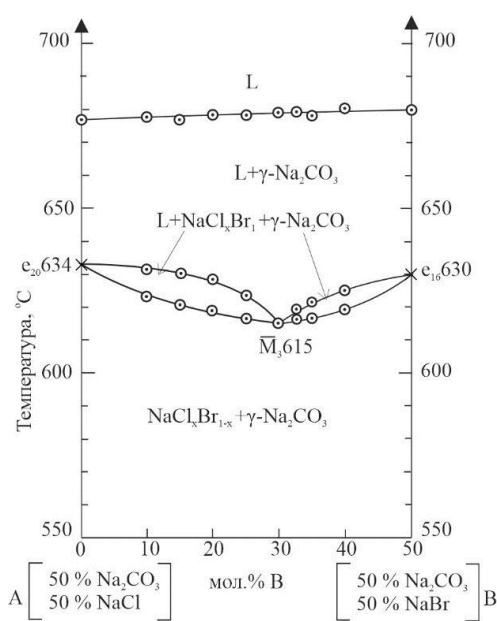


Рисунок 2 – T - x -диаграмма разреза АВ системы $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{CO}_3$

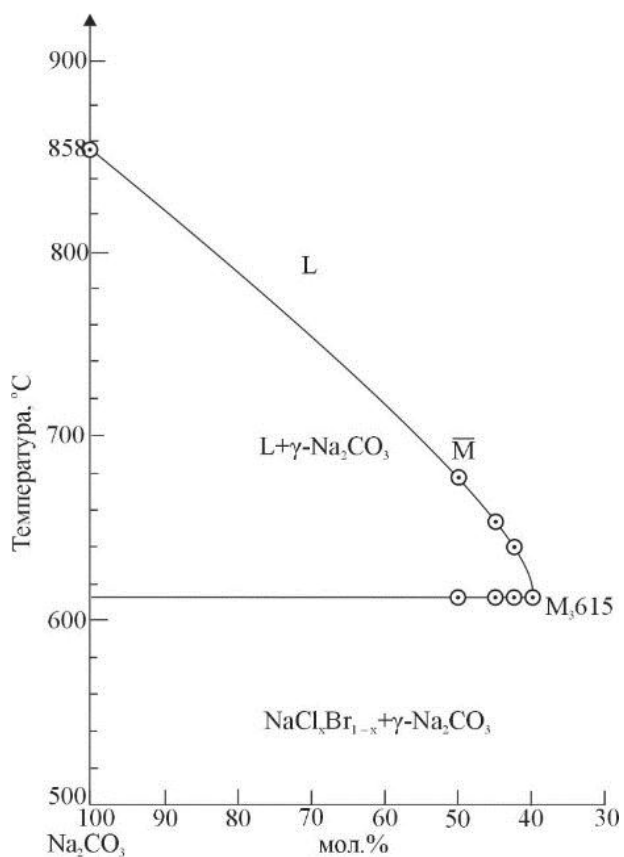


Рисунок 3 – T - x -диаграмма разреза Na_2CO_3 – \bar{M}_3 – M_3 системы NaCl - NaBr - Na_2CO_3

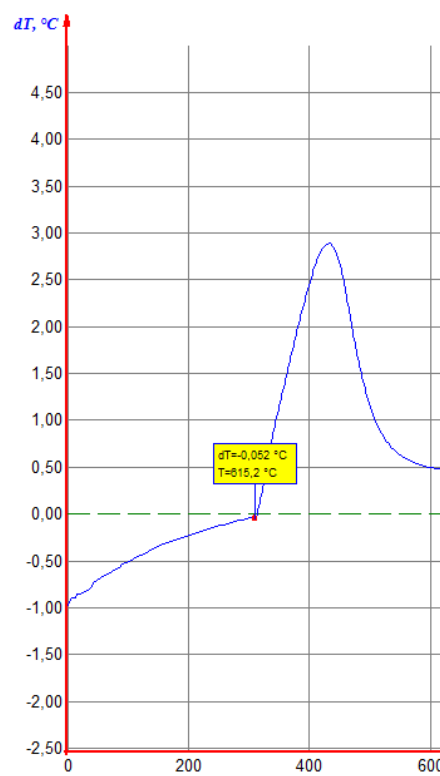


Рисунок 4 – Кривая ДТА охлаждения смеси с минимальной температурой плавления системы NaCl - NaBr - Na_2CO_3

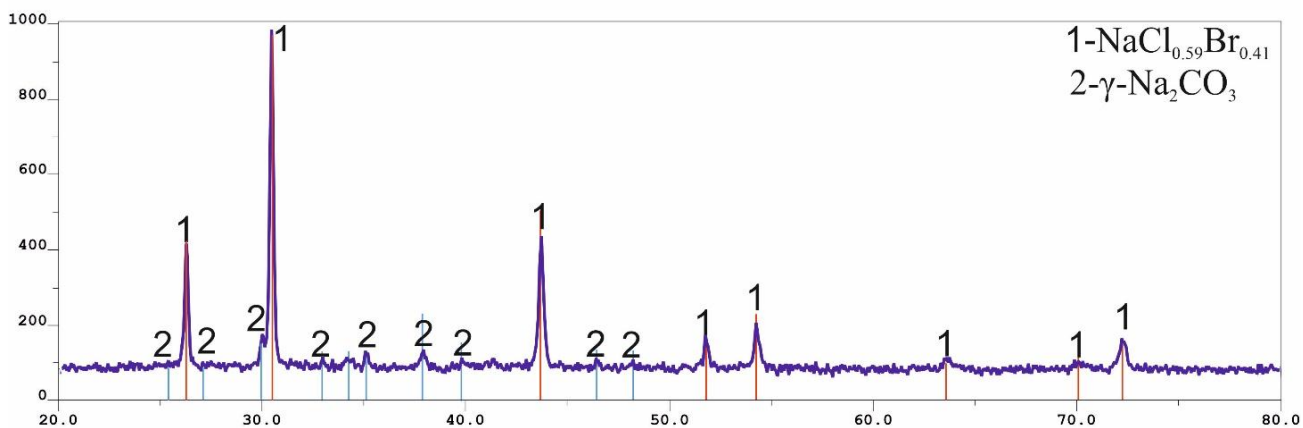


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца состава, соответствующего точке M_3 , где 1 - $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ а 2 - Na_2CO_3 .

Четырехкомпонентные системы. В качестве примера приведены результаты исследования системы LiCl - LiBr - Li_2CO_3 - Li_2SO_4 . Исходя из строения систем меньшей мерности, входящих в четырехкомпонентную, и расположения инвариантных точек в них, было выбрано политермическое сечение a [60.0 мол.% Li_2CO_3 , 40.0 мол.% LiBr], b [60.0 мол.% Li_2CO_3 , 40.0 мол.% LiCl], c [60.0 мол.% Li_2CO_3 , 40.0 мол.% Li_2SO_4] (6). В данном сечении был выбран одномерный политермический разрез R [60.0 мол.% Li_2CO_3 , 20.0 мол.% Li_2SO_4 ,

20.0 мол.% LiBr] – S [60.0 мол.% Li₂CO₃, 20.0 мол.% Li₂SO₄, 20.0 мол.% LiCl, 0.0 мол.% LiBr] (рис. 7). Исследуя составы на данном разрезе, выявили первичную проекцию четверного минимума \bar{M}^{\blacksquare} и его температуру плавления 398 °С (рис. 8) на разрезе RS. Затем изучая разрезы с- \bar{M}^{\blacksquare} - \bar{M}^{\blacksquare} (рис. 9) и Li₂CO₃- \bar{M}^{\blacksquare} -M[■] (рис. 10) определили состав минимума четырехкомпонентной системы 22.5 мол.% LiCl, 22.5 мол.% LiBr; 40.0 мол.% Li₂CO₃, 15.0 мол.% Li₂SO₄ (рис. 11).

Аналогично изучены еще три четырехкомпонентные системы. В системе NaCl-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄ наблюдается образование двух объемов кристаллизации твердых растворов: NaBr-e₁₉-e₁₇-NaCl-e₂₀-e₁₆ раствор NaCl_xBr_{1-x} и Na₂SO₄-e₁₇-e₂₀-Na₂CO₃-e₁₆-e₁₉ раствор Na₂(CO₃)_x(SO₄)_{1-x} с минимумом на кривой моновариантных равновесий лежащей на поверхности e₁₉-e₁₇-e₂₀-e₁₆. Температура плавления смеси отвечающей минимуму составляет 585 °С. В системе KCl-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄ образуются два объема кристаллизации твердых растворов: KBr-e₂₇-e₂₉-KCl-e₃₀-e₂₈ раствор KCl_xBr_{1-x} и K₂SO₄-e₃₀-e₂₉-K₂CO₃-e₂₇-e₂₈ раствор K₂(CO₃)_x(SO₄)_{1-x} разделенные поверхностью e₂₈-e₃₀-e₂₉-e₂₇. В системе KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄ образуются два объема кристаллизации твердых растворов: KBr-e₃₀-e₃₁-KI-e₃₂-e₂₈ раствор KI_xBr_{1-x} и K₂SO₄-e₃₂-e₃₁-K₂CO₃-e₂₇-e₂₈ раствор K₂(CO₃)_x(SO₄)_{1-x} разделенные поверхностью e₂₈-e₃₂-e₃₁-e₂₇. Все твердые растворы относятся к типу замещения. Это согласуется с правилом Юм-Розери, а также подтверждено рентгенофазовым анализом смесей. Эскизы тетраэдров представлены на рис.12-14.

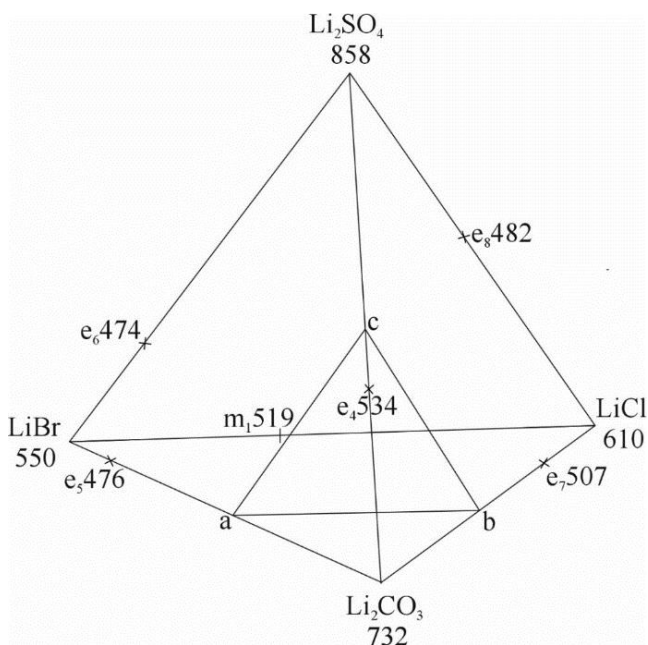


Рисунок 6 – Расположение политермического сечения abc в тетраэдре составов системы LiCl-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄

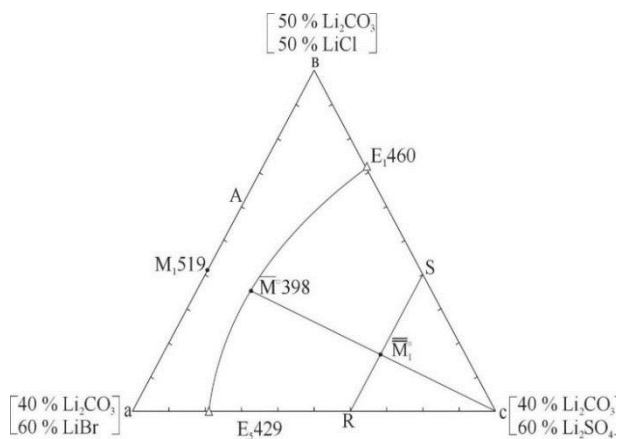


Рисунок 7 – Расположение политермического разреза RS в политермическом сечении abc системы LiCl-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄

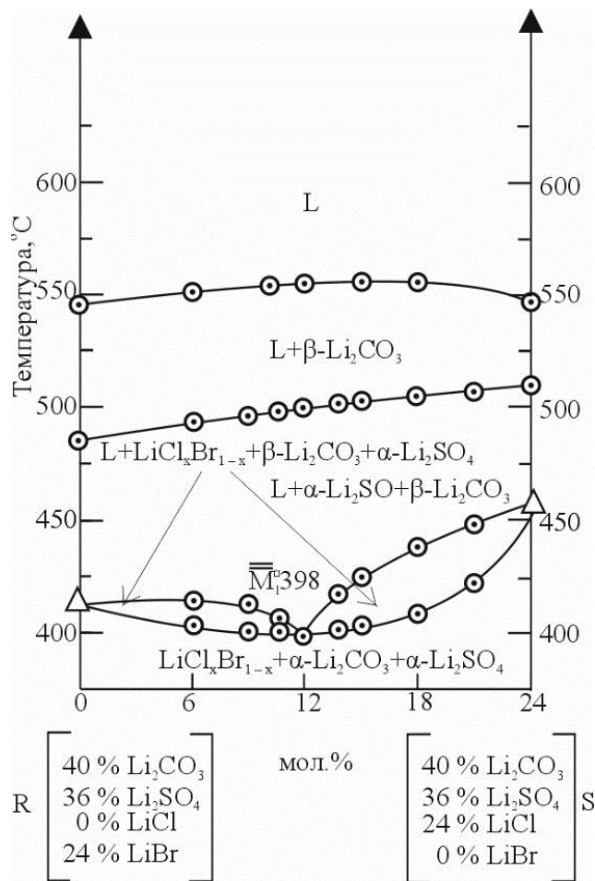


Рисунок 8 – T - x -диаграмма разреза RS в политермическом сечении abc системы $\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$

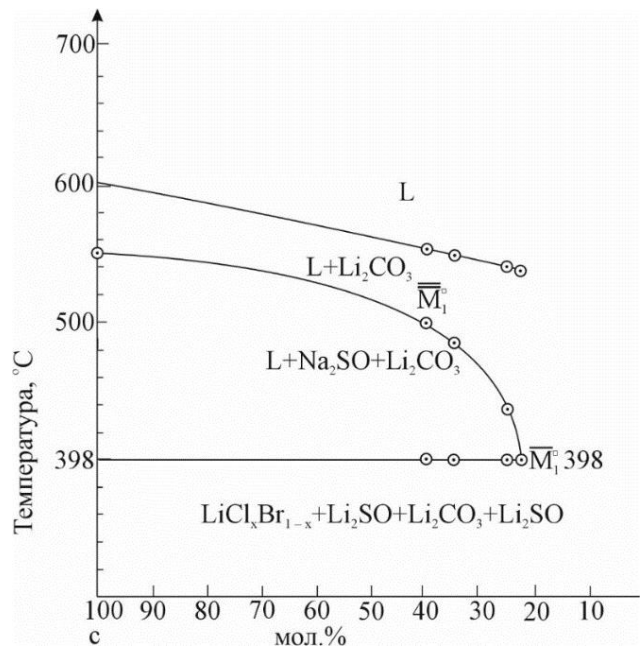


Рисунок 9 – T - x -диаграмма разреза $c-\bar{M}^{\square}-\bar{M}^{\square}$ системы $\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$

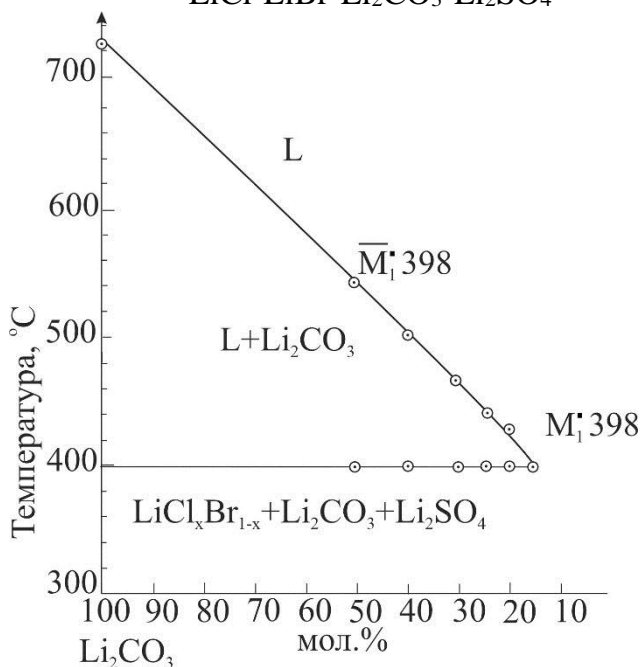


Рисунок 10 – T - x -диаграмма разреза $\text{Li}_2\text{CO}_3-\bar{M}^{\square}-\bar{M}^{\square}$ системы $\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$

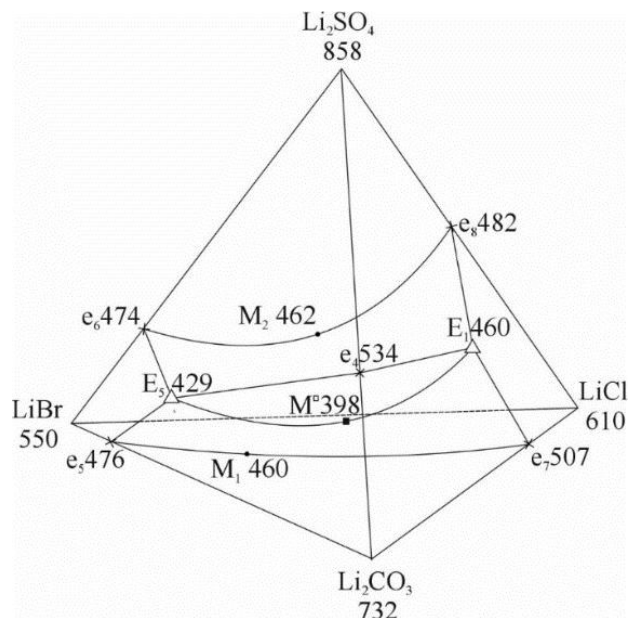


Рисунок 11 – Схема объемов кристаллизации системы $\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$

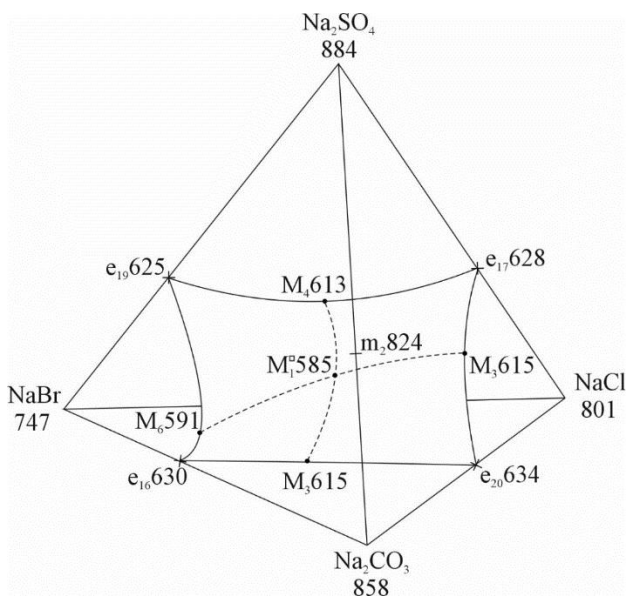


Рисунок 12 – Эскиз тетраэдра составов системы NaCl-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄

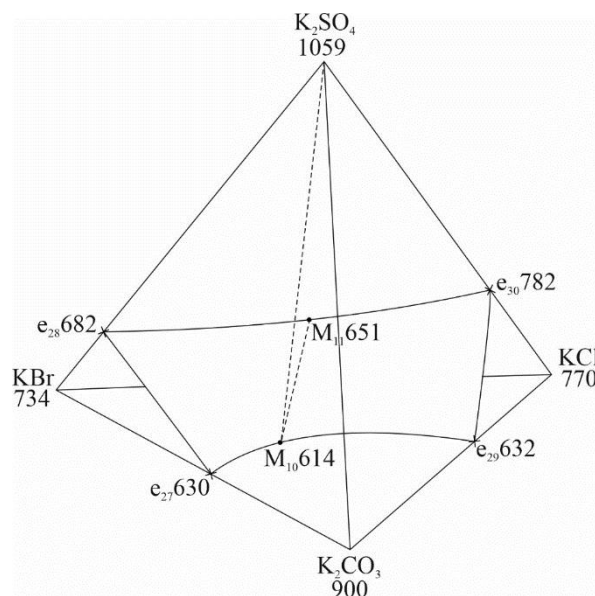


Рисунок 13 – Эскиз тетраэдр составов системы KCl-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄

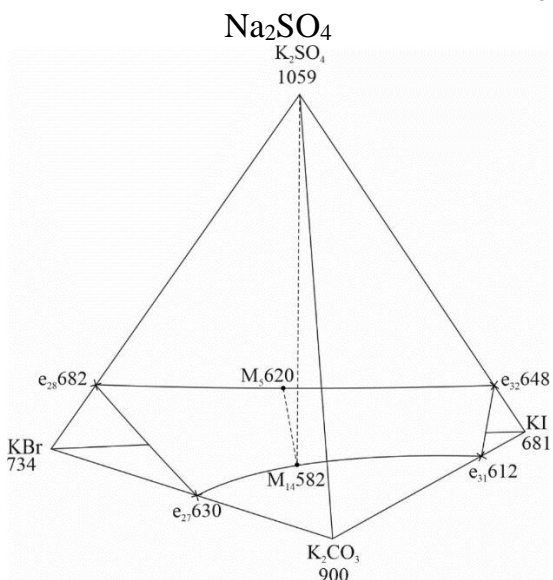


Рисунок 14 – Эскиз тетраэдра системы KI-KBr-K₂CO₃-K₂SO₄

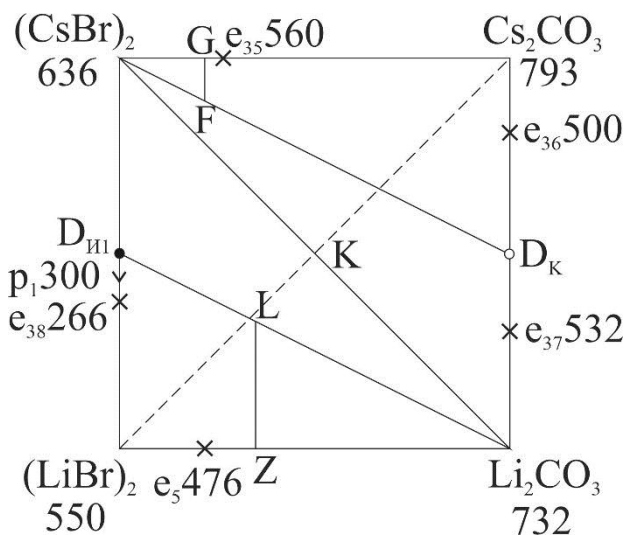
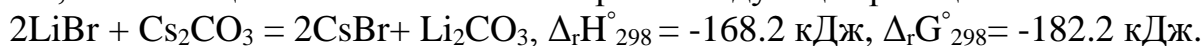


Рисунок 15 – Проекция фазового комплекса на квадрат составов системы Li⁺, Na⁺|| Br⁻, CO₃²⁻

Трехкомпонентные взаимные системы. Трехкомпонентная взаимная система Li⁺, Cs⁺|| Br⁻, CO₃²⁻ (рис. 15). Термодинамический расчет теплового эффекта и энергии Гиббса при стандартных условиях показал, что протекает в смеси, отвечающей точке полной конверсии следующая реакция:



Для подтверждения стабильности диагонали CsBr-Li₂CO₃ изучена твердофазная реакция обмена из нестабильной пары солей 2LiBr + Cs₂CO₃. Для этого, образец, соответствующий составу точки конверсии K (50 экв.% LiBr + 50 экв.% Cs₂CO₃) был предварительно гомогенизирован и исследован методом ТГА. Как видно из полученной дериватограммы (рис. 16), на кривой ДТА нагревания фиксируется экзоэффект при 483°C, который соответствует реакции

обмена. Эндоэффект при температуре 624°C, соответствует температуре плавления эвтектической смеси e_{40} на стабильной диагонали и эндоэффект при 694°C соответствует окончательному плавлению смеси.

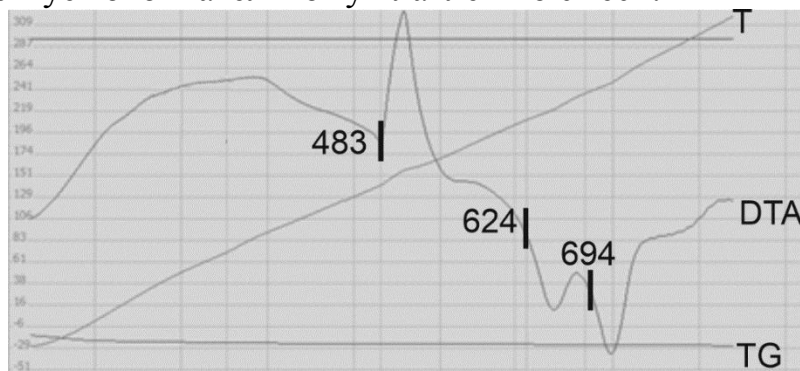


Рисунок 16 –Термогравиметрические кривые смеси эквивалентных количеств LiBr и Cs₂CO₃ системы Li⁺,Cs⁺|| Br⁻,CO₃²⁻

Методом ДТА исследована стабильная диагональ CsBr-Li₂CO₃, в диапазоне концентраций от 10 экв.% до 70 экв.% Li₂CO₃ (рис. 17). Определены координаты квазидвойной эвтектики: 22 экв.% Li₂CO₃ и 78 экв.% CsBr, температура плавления 624°C. В симплексе CsBr-D_к-Cs₂CO₃ был выбран политермический разрез G [80 экв.% CsBr, 20 экв.% Cs₂CO₃] – F [80 экв.% CsBr, 10 экв.% Cs₂CO₃, 10 экв.% Li₂CO₃] в поле кристаллизации компонента CsBr. Экспериментально определена проекция трехкомпонентной эвтектики \bar{E}_{19} и ее температура плавления 450°C (рис. 18). На разрезе Li₂CO₃– \bar{E}_{19} –E₁₉ начинающемся в полюсе кристаллизации CsBr и проходящий через проекцию эвтектики был исследован ряд смесей (рис. 19). Изучением составов на данном разрезе, с уменьшением содержания бромида цезия, были определены координаты тройной эвтектики: 20 экв.% CsBr, 56 экв.% Cs₂CO₃, 24 экв.% Li₂CO₃. Исследованием составов в поле кристаллизации карбоната цезия было выявлено наличие точки выклинивания R с температурой плавления 459°C. Аналогично был исследован симплекс D_{ли}-LiBr-Li₂CO₃.

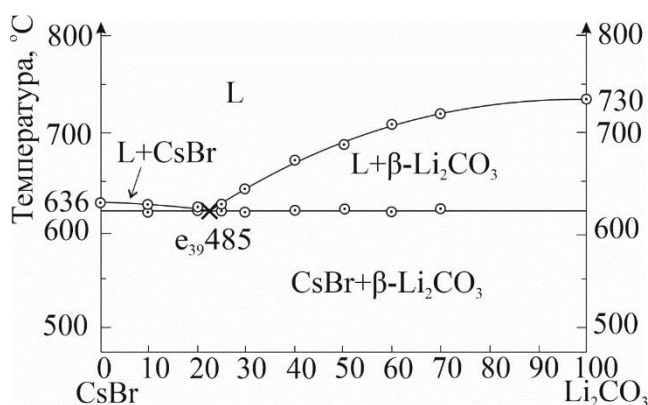


Рисунок 17 – T-x-диаграмма диагонали CsBr-Li₂CO₃

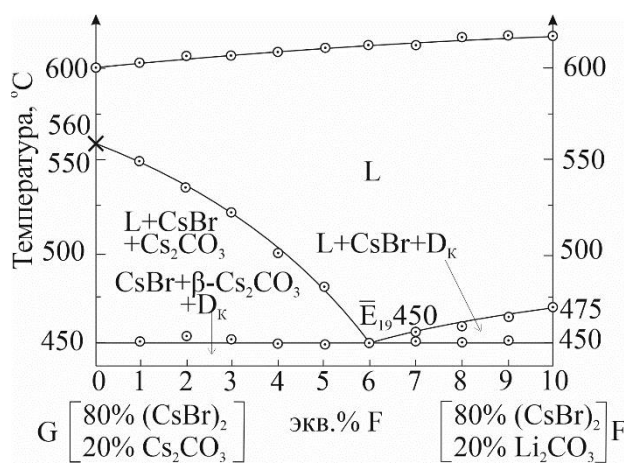


Рисунок 18 – T-x-диаграмма разреза GF

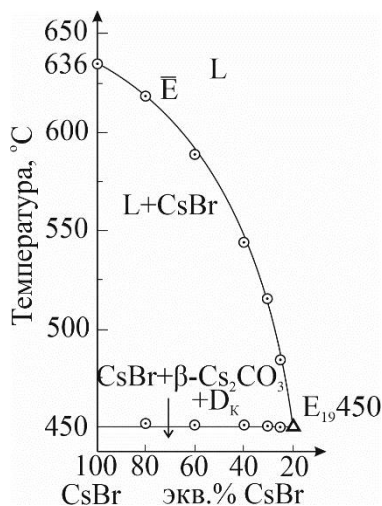


Рисунок 19 – T - x -диаграмма разреза $\text{CsBr}-\bar{E}_{19}-E_{19}$

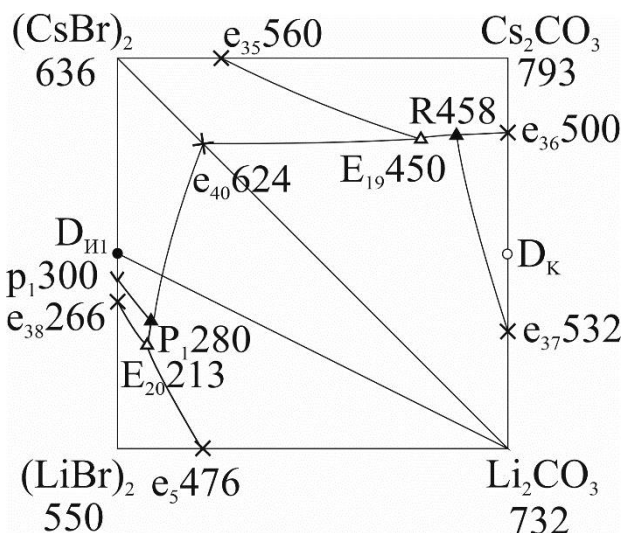


Рисунок 20 – Проекция проекции ликвидуса квадрата составов системы $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$

Фазовый комплекс системы $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$, изображен на рисунке 20 и включает девять линий моновариантного трехфазного равновесия:

$e_5 E_{20} - L \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{Li}_2\text{CO}_3$; $e_{38} E_{20} - L \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{CsBr} \cdot \text{LiBr}$; $E_{20} P_1 - L \rightleftharpoons \text{CsBr} \cdot \text{LiBr} + \text{Li}_2\text{CO}_3$; $p_1 P_1 - L \rightleftharpoons \text{CsBr} \cdot \text{LiBr} + \text{CsBr}$; $p_1 e_{40} E_{19} - L \rightleftharpoons \text{CsBr} + \text{Li}_2\text{CO}_3$; $e_{35} E_{19} - L \rightleftharpoons \text{CsBr} + \text{Cs}_2\text{CO}_3$; $E_{19} R - L \rightleftharpoons \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$; $R e_{36} - L \rightleftharpoons \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3$; $R e_{37} - L \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3$;

четыре точки невариантных четырехфазных равновесий:

$E_{20} - L \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{CsBr} \cdot \text{LiBr} + \alpha\text{-Li}_2\text{CO}_3$; $E_{19} - L \rightleftharpoons \text{CsBr} + \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \alpha\text{-Li}_2\text{CO}_3$;

$P_1 - L + \text{CsBr} \rightleftharpoons \text{CsBr} \cdot \text{LiBr} + \beta\text{-Li}_2\text{CO}_3$ $R - L + \text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$

Аналогичным образом исследована система $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$.

В **обсуждении результатов** проведено сравнение результата расчета координат минимумов по методу Мартыновой–Сусарева и экспериментальных данных в тройных системах. Показано, что предлагаемый расчетный метод может быть использован для предварительного планирования эксперимента в системах с минимальными температурами плавления твердых растворов на кривых моновариантных равновесий. В таблице приведены некоторые свойства полученных в работе смесей.

Минимальную температуру 213°C имеет эвтектика в системе $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$. Максимальную удельную энтальпию 280 кДж/кг имеет минимум в системе $\text{LiBr}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaBr}-\text{Li}_2\text{CO}_3$.

Проведен расчет для минимальных и эвтектических составов удельной энтальпии плавления, удельной объемной энтальпии плавления, энтропии плавления, плотности, удельных значений теплоемкости и электропроводности изученных систем

Минимальную температуру 213°C имеет эвтектика в системе $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$. Максимальную удельную энтальпию 280 кДж/кг имеет минимум в системе $\text{LiBr}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaBr}-\text{Li}_2\text{CO}_3$.

Таблица – Экспериментальные и расчетные данные для смесей с минимальной температурой плавления и эвтектических смесей

Система	Точка	Плотность (25°C), $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Удельная теплоемкость (25°C), Дж/моль·К	Удельная объемная энтальпия плавления $\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3}$	Удельная электропроводность ($t_{\text{пл}}+50^\circ\text{C}$), $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
NaCl-NaBr-Na ₂ CO ₃	M ₃	2750	78.55	750	2.443
NaCl-NaBr-Na ₂ SO ₄	M ₄	2770	83.68	579	2.242
NaI-Na ₂ CO ₃ -Na ₂ SO ₄	M ₉	2770	68.59	496	2.289
NaI-NaBr-Na ₂ SO ₄	M ₈	3320	71.57	548	2.028
KI-KBr-K ₂ CO ₃	M ₁₄	3750	65.26	570	1.162
KI-KBr-K ₂ SO ₄	M ₁₆	2910	65.82	437	1.146
Трехкомпонентные взаимные системы					
LiBr-Na ₂ CO ₃ -NaBr-Li ₂ CO ₃	M ₁₇	2950	63.89	826	2.516
	E ₁₈	2575	96.84	721	1.804
	e ₃₃	-	-	-	-
LiBr-Cs ₂ CO ₃ -CsBr-Li ₂ CO ₃	E ₁₉	-	-	-	-
	E ₂₀	-	-	-	-
	e ₄₀	-	-	-	-
Четырехкомпонентные системы					
LiCl-LiBr-Li ₂ CO ₃ -Li ₂ SO ₄	M [■]	2480	83.58	456	3.878
NaCl-NaBr-Na ₂ CO ₃ -Na ₂ SO ₄	M ₁ [■]	2700	88.05	678	2.146
KCl-KBr-K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	НРТР	-	-	-	-
KI-KBr-K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	НРТР	-	-	-	-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено что в системах MNaI-MBr-M₂CO₃ (M₂SO₄) (M- Na⁺, K⁺, NaI-Br⁻, I⁻) из трех вариантов моделей ликвидусов реализуется вариант с образованием непрерывных твердых растворов NaCl_xBr_{1-x}, NaBr_xI_(1-x), KBr_xI_(1-x), Na₂(SO₄)_x(CO₃)_{1-x} с минимумом на кривых моновариантных равновесий и фазовые комплексы представлены двумя полями кристаллизации. Из девяти вариантов моделей ликвидусов в системе Li⁺,Na⁺||Br⁻,CO₃²⁻ реализован вариант со стабильной диагональю NaBr-Li₂CO₃ с образованием в симплексе LiBr-NaBr-Li₂CO₃ минимума, а также эвтектики и перитектики в симплексе NaBr-Li₂CO₃·Na₂CO₃-Na₂CO₃. В системе Li⁺,Cs⁺||Br⁻,CO₃²⁻ из 12 вариантов моделей ликвидусов реализован вариант с образованием эвтектики и точки выклинивания в симплексе CsBr-Li₂CO₃-Cs₂CO₃, а также эвтектики и перитектики в симплексе CsBr·LiBr-LiBr-Li₂CO₃.

2. Описано химическое взаимодействие в тройных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ конверсионным методом и методом ионного баланса. В системе $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ основные реакции описаны для трех точек эквивалентности, а в системе $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ для семи точек эквивалентности. Методом ионного баланса химическое взаимодействие в системе $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ описано для семи смесей произвольного состава; в системе $\text{Li}^+, \text{Cs}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ описано для девяти смесей. Расчет тепловых эффектов и энергии Гиббса показывает возможность протекания реакций обмена.

3. Экспериментально исследованы методами ДТА, ТГА, РФА шесть трехкомпонентных, две трехкомпонентных взаимных системы и четыре четырехкомпонентные системы. В трехкомпонентных системах выявлены координаты шести тройных минимумов на кривых моновариантных равновесий. В тройных взаимных системах выявлены минимум, две квазидвойных эвтектики и 3 тройных эвтектики. Минимальная температура плавления среди эвтектических смесей составляет 213 °С. В двух четырехкомпонентных системах $\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ определены координаты минимумов на кривых моновариантных равновесий, а в двух четырехкомпонентных системах $\text{KCl-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ установлено образование непрерывных рядов твердых растворов $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{K}_2(\text{SO}_4)_x(\text{CO}_3)_{1-x}$, $\text{KI}_x\text{Br}_{1-x}$ без экстремумов на кривых моновариантных равновесий. Определены удельные энтальпии плавления девяти смесей составов минимумов и трех тройных эвтектик, по которым рассчитана тепловая мощность. Смесей M_3 ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$), M_8 ($\text{NaI-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$), M_{14} ($\text{KI-KBr-K}_2\text{CO}_3$), M_{17} ($\text{LiBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBr-Li}_2\text{CO}_3$), M^\blacksquare ($\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$) с удельной объемной энтальпией плавления выше 500 МДж/м³ могут быть рекомендованы в качестве основы для теплоаккумулирующих материалов.

4. Рассчитаны по аддитивности удельные электропроводности, плотности и теплоемкости для низкоплавких двенадцати смесей минимумов и эвтектик изученных систем. Значения удельной электрической проводимости более 2 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ отмечаются у смесей M_3 ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$), M_4 ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$), M_9 ($\text{NaI-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$), M_8 ($\text{NaI-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$), M_{17} ($\text{LiBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBr-Li}_2\text{CO}_3$), M^\blacksquare ($\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$), M_1^\blacksquare ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$). Данные смеси могут быть рекомендованы в качестве основы для создания расплавляемых электролитов химических источников тока.

5. Анализ результатов работы и данных литературы позволил провести прогноз топологии ликвидусов неизученных систем. В вертикальных рядах галогенидно-карбонатных и галогенидно-сульфатных систем наблюдается трансформация ликвидусов от систем эвтектического типа $\text{MeF-MeBr-Me}_2\text{CO}_3(\text{SO}_4)$ к системам с непрерывными рядами твердых растворов $\text{MeHal}_x\text{Br}_{1-x}$ (Hal-Cl, I) в рядах $\text{MeCl(I)-MeBr-Me}_2\text{CO}_3(\text{SO}_4)$ ($\text{Me-Li, Na, K, Rb, Cs}$). В ряду трехкомпонентных взаимных систем $\text{Li}^+, \text{Me}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ (Me-Na, K, Rb, Cs) наблюдается трансформация стабильных диагоналей от $\text{LiBr-Na}_2\text{CO}_3$ к $\text{MeBr-Li}_2\text{CO}_3$, что подтверждено термодинамическим расчетом реакций обмена.

**Основное содержание диссертационного исследования отражено
в следующих публикациях:**

*Публикации в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, в которых
должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций
на соискание ученой степени кандидата наук,
на соискание ученой степени доктора наук*

1. Сырова, В.И. Топология ликвидусов систем $\text{NaBr-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ / В.И. Сырова, И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов, А.А. Финогенов // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, № 6. – С. 850–854, 0.31/0.08 п/л

2. Фролов, Е.И. Фазовые равновесия в системе $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и анализ систем $\text{LiHal-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Hal}=\text{F, Cl, Br, I}$) / Е.И. Фролов, А.А. Финогенов, И.К. Гаркушин, В.И. Сырова // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65., № 3. – С. 384–390, 0.44/0.11 п/л

3. Финогенов, А. А. Фазовые равновесия в системах $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$ / А. А. Финогенов, И. К. Гаркушин, Е. И. Фролов // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 6. – С. 783–790, 0.50/0.16 п/л

Патент

4. Патент № 2778349 Российская Федерация, МПК Н01М 6/36 (2006.01), Н01М 6/20 (2006.01) Расплавляемый электролит для химического источника тока: № 2778349: заявлено 30.06.2021: опубликовано 17.08.2022, Бюл. № 23 / Финогенов А.А., Гаркушин И. К., Фролов Е. И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет". – 2 с.

Статьи в сборниках, тезисы докладов

5. Финогенов, А. А. Фазовые равновесия в трехкомпонентной солевой системе $\text{NaI-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ / Сб. студенческих работ Всероссийской научно-практической междисциплинарной конференции "Молодежь. Наука. Общество". – Тольятти, 2018. – С. 636–637.

6. Финогенов, А. А. Определение составов и удельных энтальпий плавления в солевых системах с участием карбонат-аниона / А. А. Финогенов, Е. И. Фролов // Физика. Технологии. Инновации. – Екатеринбург, 2019. – С. 681-683.

7. Фролов, Е. И. Вид фазовых равновесий в ряду систем $\text{NaX-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{X}=\text{F, Cl, I}$) / Е. И. Фролов, А. А. Финогенов, И. К. Гаркушин // Физика. Технологии. Инновации. – Екатеринбург, 2020. – С. 751-752.

8. Фролов, Е. И. Изучение фазовых равновесий в системах из солей натрия с наличием твердых растворов / Е. И. Фролов, А. А. Финогенов // Физика. Технологии. Инновации. – Екатеринбург, 2021. – С. 770-772

9. Финогенов, А.А. Исследование фазовых равновесий в системе Li,Na||Br,CO_3 / А. А. Финогенов, И. К. Гаркушин, Е. И. Фролов // XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. – Санкт-Петербург, 2022. – С. 29.

10. Frolov, E. I. A study of phase equilibria in systems of sodium salts in the presence of solid solutions / E. I. Frolov, A. A. Finogenov, I. K. Garkushin // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466, № 1. – P. 060005.