

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li–V–O (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

© 2024 г. Г. Д. Нипан^{а, *}, Г. А. Бузанов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: nipan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 07.06.2024 г.

С использованием метода топологического моделирования на основе фрагментарных экспериментальных данных о фазовых равновесиях и превращениях впервые построены P – T – x -фазовые диаграммы бинарных систем Li–V, Li–O и V–O, а также полная изотермическая концентрационная диаграмма системы Li–V–O, учитывающая образование ограниченных твердых растворов и присутствие насыщенного пара.

Ключевые слова: ванадаты лития, сложные оксиды, твердые растворы, многокомпонентные оксидные системы, фазовые диаграммы

DOI: 10.31857/S0044457X24100094, EDN: JIERBL

ВВЕДЕНИЕ

Публикации, посвященные свойствам ванадатов лития, исчисляются тысячами, однако отсутствует цельная картина фазовых равновесий в системе Li–V–O, несмотря на изменение в зависимости от температуры и парциального давления кислорода нестехиометрии Li : V : O кристаллических фаз и их физико-химических свойств.

Актуальная тема материалов с фазовым переходом (PCM – phase change materials), которые нашли широкое применение для преобразования солнечной энергии и накопления электрической энергии, рекуперации отработанного тепла, кондиционирования воздуха и регулирования температуры в зданиях, в телекоммуникационном и микропроцессорном оборудовании, для изолирующей одежды и биомедицинских систем, для изготовления контейнеров для транспортировки и хранения пищевых продуктов [1, 2], получила дальнейшее развитие в новом типе PCM, использующих переход между сильно коррелированными электронными состояниями (заряд, спин, орбиталь) кристаллической структуры [3]. В отличие от SL-PCM (solid-liquid PCM, плавление/затвердевание) [4] и SS-PCM (solid-solid PCM, твердофазное превращение) [5], подобные PCM

позволяют осуществлять непосредственную установку в оборудование без утечки жидкости или нарушения однофазности. К новым PCM относится нестехиометрический ванадат лития Li_xVO_2 ($0.85 \leq x \leq 1.15$) с ромбоэдрической пр. гр. $R\bar{3}m$, который претерпевает при 490 К немагнитно-парамагнитный переход, резкое изменение удельного электрического сопротивления и структурное превращение с энтальпией, сравнимой с энтальпиями для SL-PCM [6].

Ванадат лития со структурой нормальной шпинели LiV_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) – первый обнаруженный оксид, в котором систему тяжелых фермионов (квазичастицы, эффективная масса которых на 2–3 порядка больше массы электрона) образуют $3d$ -, а не $4f$ - и $5f$ -электроны [7], и их особенностью является геометрическое разупорядочение как спинов, так и зарядов [8, 9]. Обратимое литирование поликристаллов до состава $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ [10] или нанесение в виде пленок на зерна $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [11] позволяет использовать LiV_2O_4 в катодах литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Кроме того, интерес для ЛИА представляют полиморфные ванадиевые бронзы $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$; $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$) с ромбической или моноклинной структурой в зависимости от содержания лития, ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ($Fm\bar{3}m$) [12, 13] и $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ($1 \leq x \leq 4.8$, $P2_1/m$) [14, 15].

Практически все кристаллические фазы, образующиеся в системе $\text{Li}-\text{V}-\text{O}$, представляют собой ограниченные твердые растворы, на однородность которых влияют не только температура и давление, но и фазы, находящиеся с ними в равновесии. Рассмотрим фазовые диаграммы

тройной системы Li–V–O, начиная с граничных бинарных систем.

СИСТЕМА LI-V

В системе Li–V отсутствуют интерметаллиды и твердые растворы на основе Li ($Im\bar{3}m$) и V

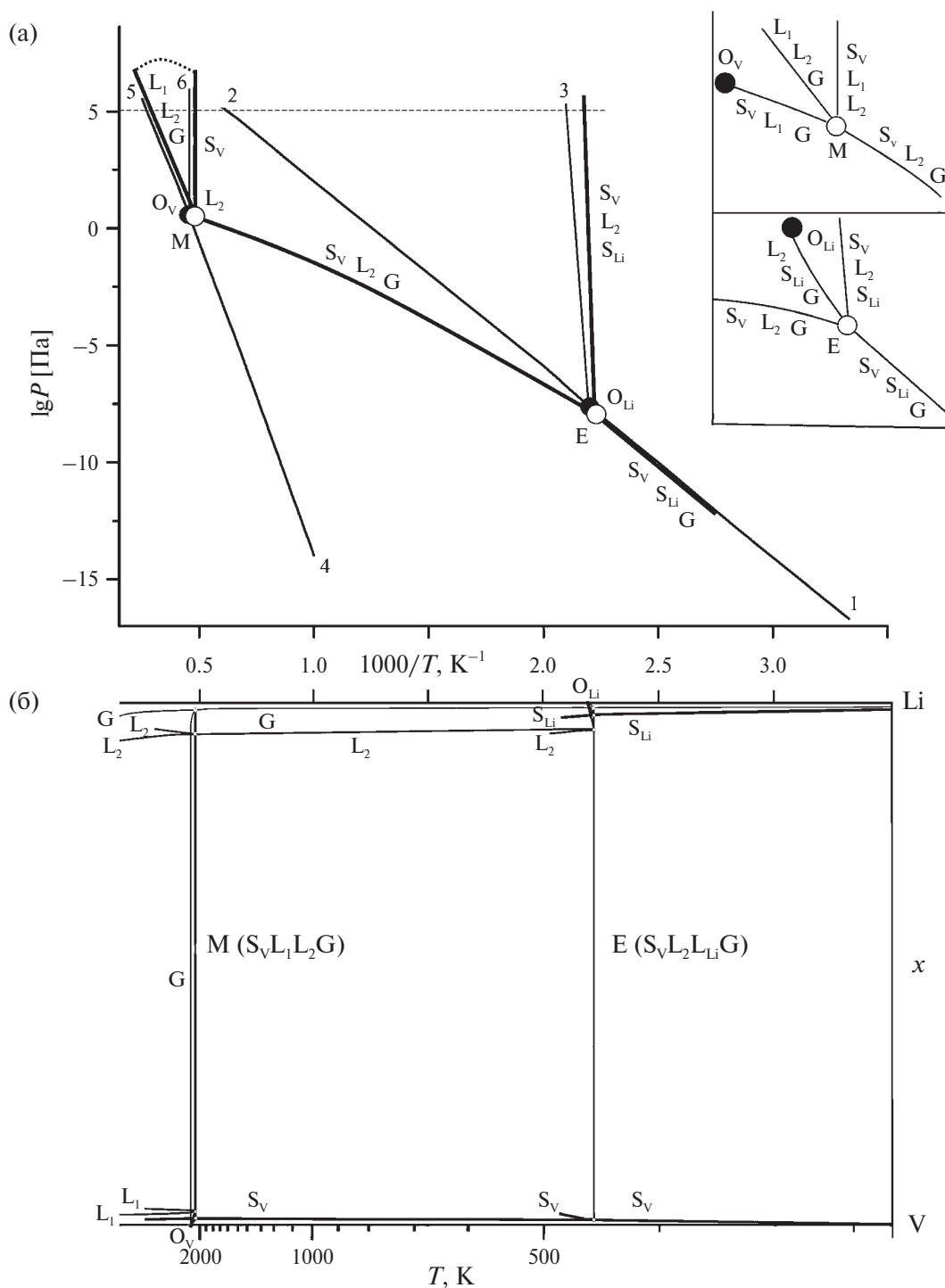


Рис. 1. P - T - (а) и T - x -проекции (б) P - T - x -фазовой диаграммы Li-V

($Im\bar{3}m$), образуется вырожденная эвтектика на основе лития, а расплавы Li и V не смешиваются [16]. Равновесные диаграммы T – x (температура–состав) для Li–V при собственном давлении P насыщенного пара (Li , Li_2 , V [17]) и избыточном давлении $P = 1$ атм (101 кПа), представленные в работе [16], можно рассматривать как T – x -проекцию без линии пара и T – x -изобарное сечение P – T – x -фазовой диаграммы Li–V. Модели P – T - и T – x -проекций (рис. 1) позволяют корректировать изобарические T – x -диаграммы (рис. 2). Координаты тройной точки Li (O_{Li} , рис. 1а) определены с высокой точностью (453.7 К, 2.3×10^{-8} Па) [17]. Температура кипения ($P = 101.325$ кПа) литиевого расплава находится в интервале 1600–1620 К [18]. Давлению пара Li при сублимации (298–454 К [19]) и испарении (455–1500 К [20], 700–2075 К [21]) на P – T -проекции (рис. 1а) соответствуют линии 1 и 2. Увеличение температуры плавления Li с ростом давления [22] представлено линией 3. Тройная точка (2201 К, 3.64 Па), температура кипения (3694 К) и линия сублимации 4 (298–2201 К) для V приведены на P – T - и T – x -проекциях (рис. 1а, 1б, O_V) по данным [23]. Линия испарения 5 построена на основе данных работы [21], в которой область аппроксимации 1800–4375 К включает интервал 2201–3700 К для [23]. Плавление V представлено вертикалью 6, поскольку экспериментально зависимость температуры плавления от давления не установлена. Эвтектическому E ($S_V L_2 S_{Li} G$) и монотектическому M ($S_V L_1 L_2 G$) равновесиям (S_V , S_{Li} , L_1 , L_2 – кристаллические фазы и расплавы на основе ванадия и лития; G – пар) на P – T -проекции отвечают точки E и M, а на T – x -проекции – четыре точки составов фаз в невариантных равновесиях, объединенные нодой (рис. 1б). Вырожденные моновариантные линии $L_2 S_{Li} G$ и $S_V L_1 L_2 G$ связывают на P – T -проекции невариантные точки E и M с тройными точками O_{Li} и O_V , чему на T – x -проекции соответствуют пучки из трех линий состава, объединяющие ноды с тройными точками. Моновариантное равновесие $S_V L_2 G$ объединяет два невариантных равновесия. Линия совместной сублимации $S_V S_{Li} G$ на P – T -проекции (линии солидуса и пара на T – x -проекции, уходящие вниз) практически совпадает с линией 1 сублимации лития, а линия $L_1 L_2 G$ (на T – x -проекции линии ликвидуса и пара, уходящие вверх) практически совпадает с линией 5 испарения ванадия. Кроме того, присутствуют моноварианты совместного плавления ванадия с литием $S_V L_2 S_L$

и плавления ванадия с расслаиванием $S_V L_1 L_2$. Для пояснения P – T – x -диаграммы и сравнения с результатами работы [16] на рис. 2а, 2б приведены модели изобарных T – x -сечений для интервала $P_{O_{Li}} < P < P_M$ и при давлении 101 кПа. Диаграмма без учета паровой фазы с температурами вырожденной эвтектики 453.7 К и монотектики 2183 К [16] соответствует T – x -сечению при давлении 101 кПа (рис. 2), но диаграмму для 101 кПа, приведенную в [16], нельзя назвать корректной. Давление пара в тройной точке ванадия и над расплавом лития при 615 К (342°C) значительно ниже 101 кПа, и равновесие ванадий–пар $S_V G$ при 101 кПа не может реализоваться [16].

СИСТЕМА LI–O

В системе Li–O существуют стабильные оксиды Li_2O ($Fm\bar{3}m$) и Li_2O_2 ($P63/mmc$). Кристаллическая фаза Li_2O конгруэнтно плавится, образует вырожденную эвтектику с литием и появляется при перитектическом плавлении Li_2O_2 [24]. Расплав Li_2O конгруэнтно испаряется [24]. В паре присутствуют Li, Li_2 , O_2 , Li_2O , LiO, Li_3O и Li_2O_2 [17]. О конгруэнтной сублимации Li_2O свидетельствует наличие линии минимального давления для кристаллического Li_2O [17] по отношению к линиям моновариантных равновесий $S_{Li} S_{Li_2O} G$ и $S_{Li_2O} S_{Li_2O_2} G$ (S_{Li_2O} и $S_{Li_2O_2}$ – кристаллические фазы на основе Li_2O и Li_2O_2) [25]. Экспериментальные данные по давлению пара над Li [19–21], Li_2O [17] и Li_2O_2 [17] позволяют смоделировать P – T -диаграмму и при использовании изобарной T – x -диаграммы (101 кПа) [24] представить в виде проекций и изобарных

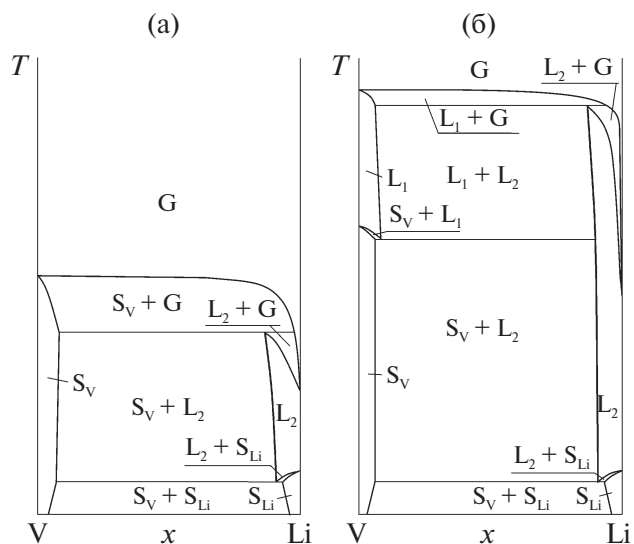
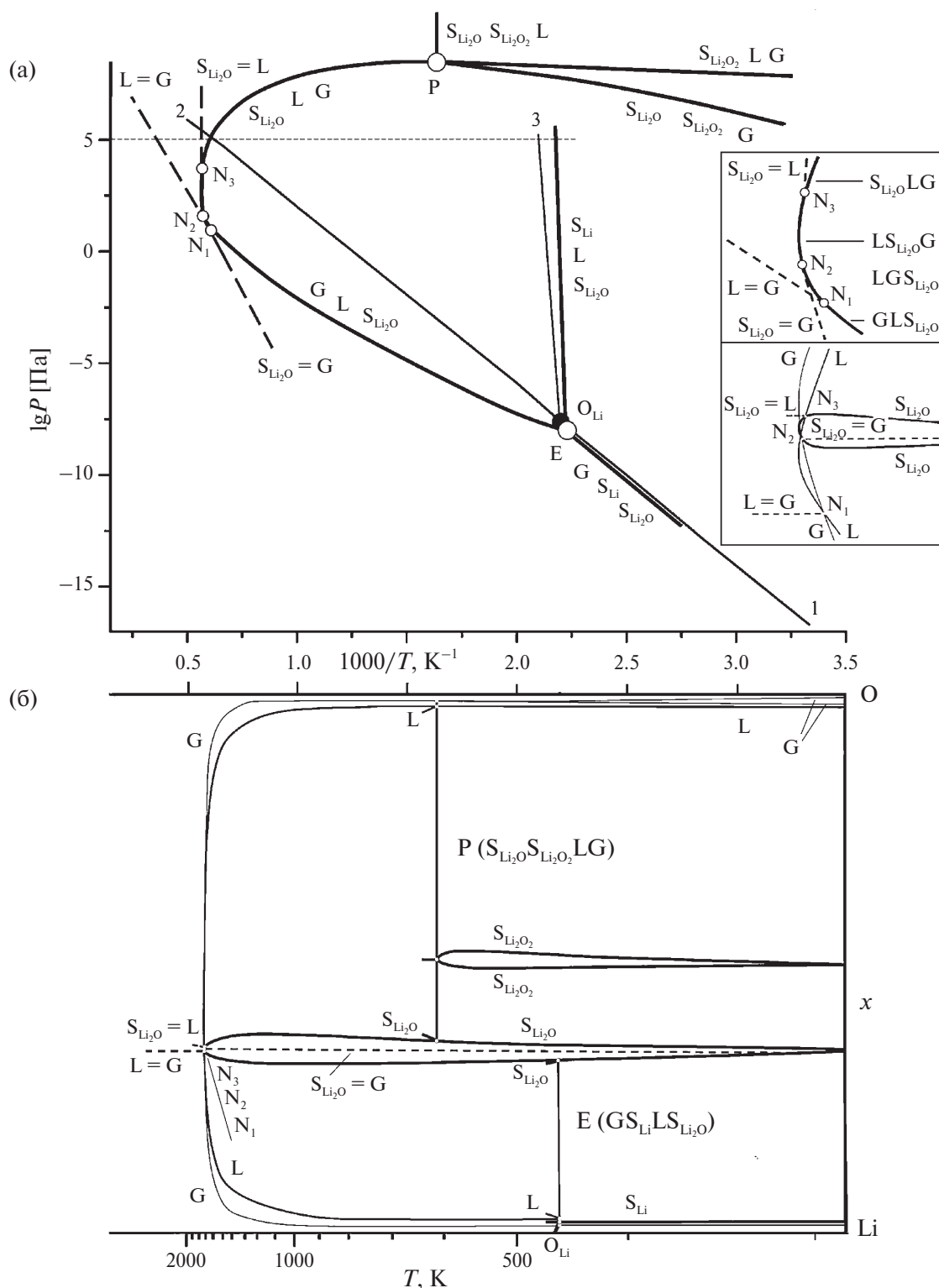


Рис. 2. Изобарные T – x -сечения P – T – x -фазовой диаграммы Li–V: интервал $P_{O_{Li}} < P < P_M$ (а) и $P = 101$ кПа (б)


 Рис. 3. P – T - (а) и T – x -проекции (б) P – T – x -фазовой диаграммы Li–O

сечений P – T – x -фазовую диаграмму системы Li–O (рис. 3 и 4). Координаты тройной точки O_{Li} и точки кипения при 101 кПа, линии сублимации 1, испарения 2 и плавления 3 для Li на P – T -проекции (рис. 3а) такие же, как на рис. 1а.

Тройная точка кислорода (54.36 К, 146 Па) [26] не отмечена. Эвтектическому $E (GS_{Li}LS_{Li_2O})$ и перитектическому $P (S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}LG)$ равновесиям на P – T -проекции соответствуют точки E и P . Кроме того, присутствуют точки условно нон-

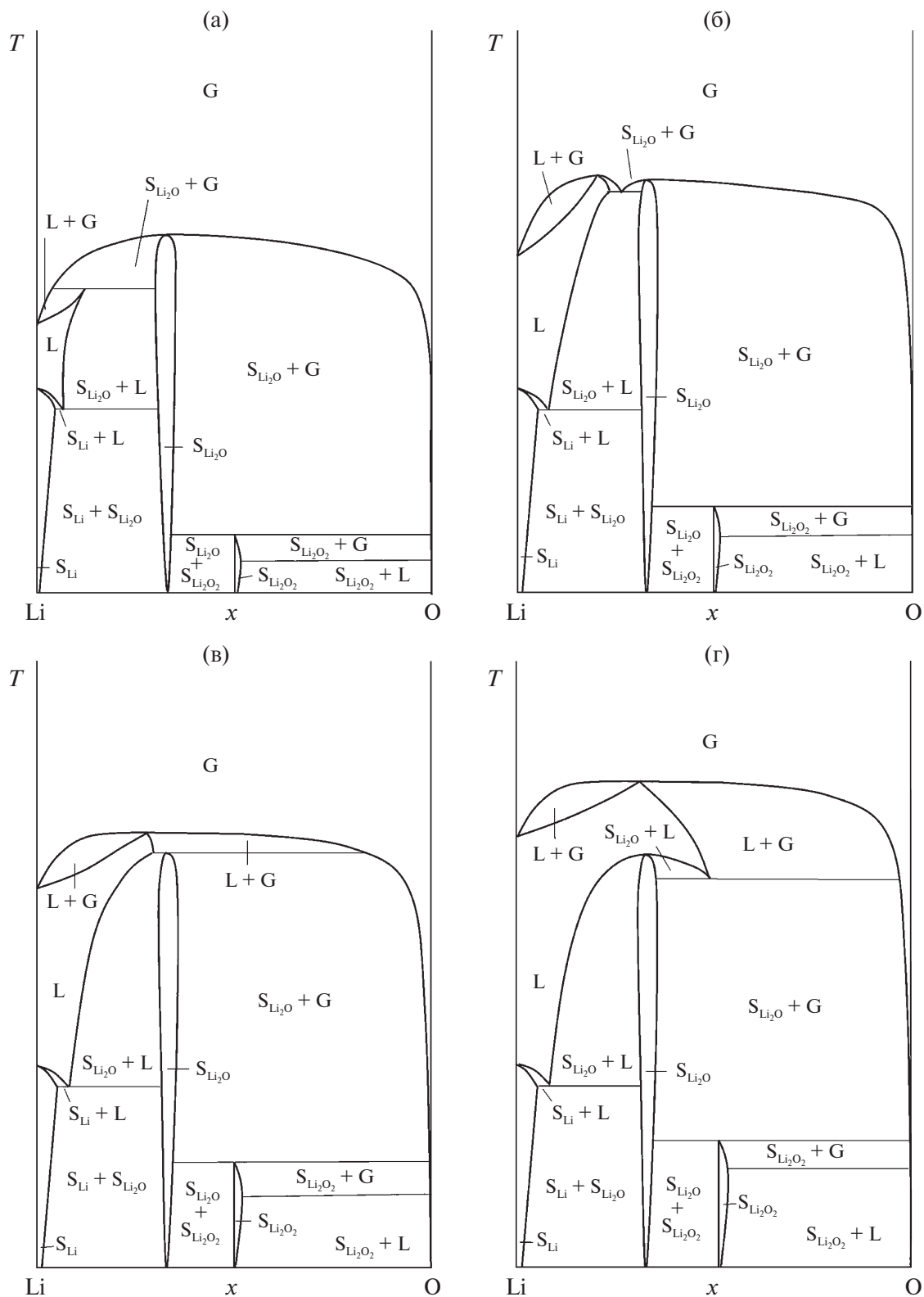


Рис. 4. Изобарные T - x -сечения P - T - x -фазовой диаграммы Li-O: интервалы $P_{\text{O}_{\text{Li}}} < P < P_{\text{N}_1}$ (а), $P_{\text{N}_1} < P < P_{\text{N}_2}$ (б), $P_{\text{N}_2} < P < P_{\text{N}_3}$ (в) и $P_{\text{N}_3} < P < P_{\text{p}}$ (г)

вариантных равновесий N_1 , N_2 и N_3 , в которых линии конгруэнтного испарения $L = G$, сублимации $S_{Li_2O} = G$ и плавления $S_{Li_2O} = L$ касаются трехфазной моноварианты GLS_{Li_2O} , в результате чего последовательно изменяется порядок фаз $GLS_{Li_2O} \rightarrow LGS_{Li_2O} \rightarrow LS_{Li_2O}G \rightarrow S_{Li_2O}LG$ (рис. 3а и поясняющая вырезка). На T - x -проекции линия пара G , обогащенного литием, пересекается с линиями ликвидуса L и солидуса S_{Li_2O} , которые после прохождения через температурный максимум пересекаются между собой, и из точек пересечения линий составов исходят штриховые линии конгруэнтных превращений (рис. 3б и вырезка). Как и на рис. 1, четыре точки составов фаз в невариантных равновесиях E и P объединены нодами (рис. 3б), и вырожденная моновариантная линия $GS_{Li}L$ связывает на P - T -проекции невариантную точку E с тройной точкой O_{Li} (рис. 3а), чему на T - x -проекции соответствует пучок из трех линий состава, объединяющий ноду с тройной точкой. Моновариантное равновесие GLS_{Li_2O} ($S_{Li_2O}LG$) объединяет невариантные равновесия E ($GS_{Li}LS_{Li_2O}$) и P ($S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}LG$). Линия совместной сублимации $GS_{Li}S_{Li_2O}$ на P - T -проекции (линии солидуса и пара на T - x -проекции, уходящие вниз) практически совпадает с линией 1 сублимации лития. Область дивариантного равновесия $S_{Li_2O_2}$ – кислород заключена на P - T -проекции между моновариантами $S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}G$ и $S_{Li_2O_2}LG$, а на T - x -проекции представлена двумя линиями солидуса и двумя линиями пара, отходящими вниз от ноды P ($S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}LG$). На рис. 3 также отмечены моноварианты совместного плавления оксида лития с литием $S_{Li}LS_{Li_2O}$ и с пероксидом $S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}L$ при изменении давления.

Взаимодействие конгруэнтных процессов проанализировано с помощью моделей изобарных T - x -сечений (рис. 4). Сечение на рис. 4а реализуется при давлениях $P_{O_{Li}} < P < P_{N_1}$, для которых наблюдается конгруэнтная сублимация S_{Li_2O} . В интервале $P_{N_1} < P < P_{N_2}$ (рис. 4б) помимо конгруэнтной сублимации происходит конгруэнтное испарение расплава Li_2O . При повышении давления до $P_{N_2} < P < P_{N_3}$ (рис. 4в) конгруэнтная сублимация $P_{N_2} < P < P_{N_3}$ (рис. 4в) прекращается. T - x -сечение на рис. 4г соответствует интервалу $P_{N_3} < P < P_p$, в котором происходит конгруэнтное плавление S_{Li_2O} и конгруэнтное испарение расплава. В этот интервал давлений попадает изобара $P = 101$ кПа, и представленное T - x -сечение (рис. 4г) соответствует расчетной T - x -диаграмме при атмосферном давлении с температурами

вырожденной эвтектики Li с Li_2O 453.6 К, перитектического плавления Li_2O 613.2 К, конгруэнтного плавления Li_2O 1711 К и конгруэнтного испарения расплава Li_2O 2673 К [24].

СИСТЕМА V–O

На P - T - x -фазовой диаграмме V–O стабильные кристаллические фазы обозначены в соответствии с увеличением содержания кислорода. Для твердых растворов на их основе оценены интервалы кислородной нестехиометрии: $V-S_V$ ($Im\bar{3}m$, 0–17 ат. % O), V_8O-Sa' (8.1–11.7 ат. % O), V_4O-S_β ($I4_1/mmm$, 7.9–28.5 ат. % O), $V_{16}O_3-S_{\beta'}$ ($I4_1/mmm$, 13–22 ат. % O), $V_7O_3-S_\gamma$ ($C2/m$, 30–35 ат. % O), $VO-S_\delta$ ($Fm\bar{3}m$, 42–55 ат. % O), $V_4O_5-S_{\delta'}$ ($I4/amd$, 55–56 ат. % O), $V_2O_3-S_\epsilon$ ($R\bar{3}c$, 59–62 ат. % O), $V_3O_5-S_\eta$ ($I2/c$), $V_4O_7-S_{\theta 1}$ ($P\bar{1}$), $V_5O_9-S_{\theta 2}$ ($P\bar{1}$), $V_6O_{11}-S_{\theta 3}$ ($P\bar{1}$), $V_7O_{13}-S_{\theta 4}$ ($P\bar{1}$), $V_8O_{15}-S_{\theta 5}$ ($P\bar{1}$), VO_2-S_λ ($P4_2/mnm$), $V_6O_{13}-S_\kappa$ ($C2/m$), $V_3O_7-S_\omega$ ($C2/c$) и $V_2O_5-S_\lambda$ ($Pmmm$) [27–30]. Низкотемпературные стабильные полиморфные модификации и метастабильные кристаллические фазы не рассматриваются [27, 28]. Молекулярный состав паровой фазы системы V–O столь же разнообразен, и в ней присутствуют V , VO , VO_2 , V_2O_4 , V_4O_8 , V_4O_{10} , V_6O_{12} , V_6O_{14} и O_2 [17]. На рис. 5а представлена P - T -проекция P - T - x -фазовой диаграммы V–O, на которой фигуративными точками отмечены 16 невариантных равновесий с участием пара, систематизированных в табл. 1.

O_V – тройная точка ванадия, E_1 – E_3 – эвтектики, P_1 – P_{12} – перитектики, N_1 – N_3 – условно невариантные точки, соединенные линиями моновариантных равновесий. Эвтектическим и перитектическим равновесиям на T -проекции (рис. 5б) соответствуют ноды, связывающие составы четырех фаз. Моновариантные трехфазные равновесия на T - x -проекции представлены тремя линиями составов (линии наибольшей толщины S – солидус или сольвус, средние L – ликвидус, тонкие G – пар). Линии, отвечающие равновесиям между конденсированными фазами SSL или SSS, выходящие из невариантных точек E и P , для упрощения P - T - x -фазовой диаграммы не приведены. Моновариантные равновесия с участием пара указаны в табл. 1. Штриховые линии, касающиеся моноварианта на P - T -проекции (рис. 5а) или пересечений линий состава на T - x -проекции (рис. 5б) в точках N_1 (~2050 К [31]) и N_3 (~955 К [31]) отвечают конгруэнтному плавлению S_δ (VO) и S_λ (V_2O_5). Точка N_2 (~2265 К [31]) в действительности пред-

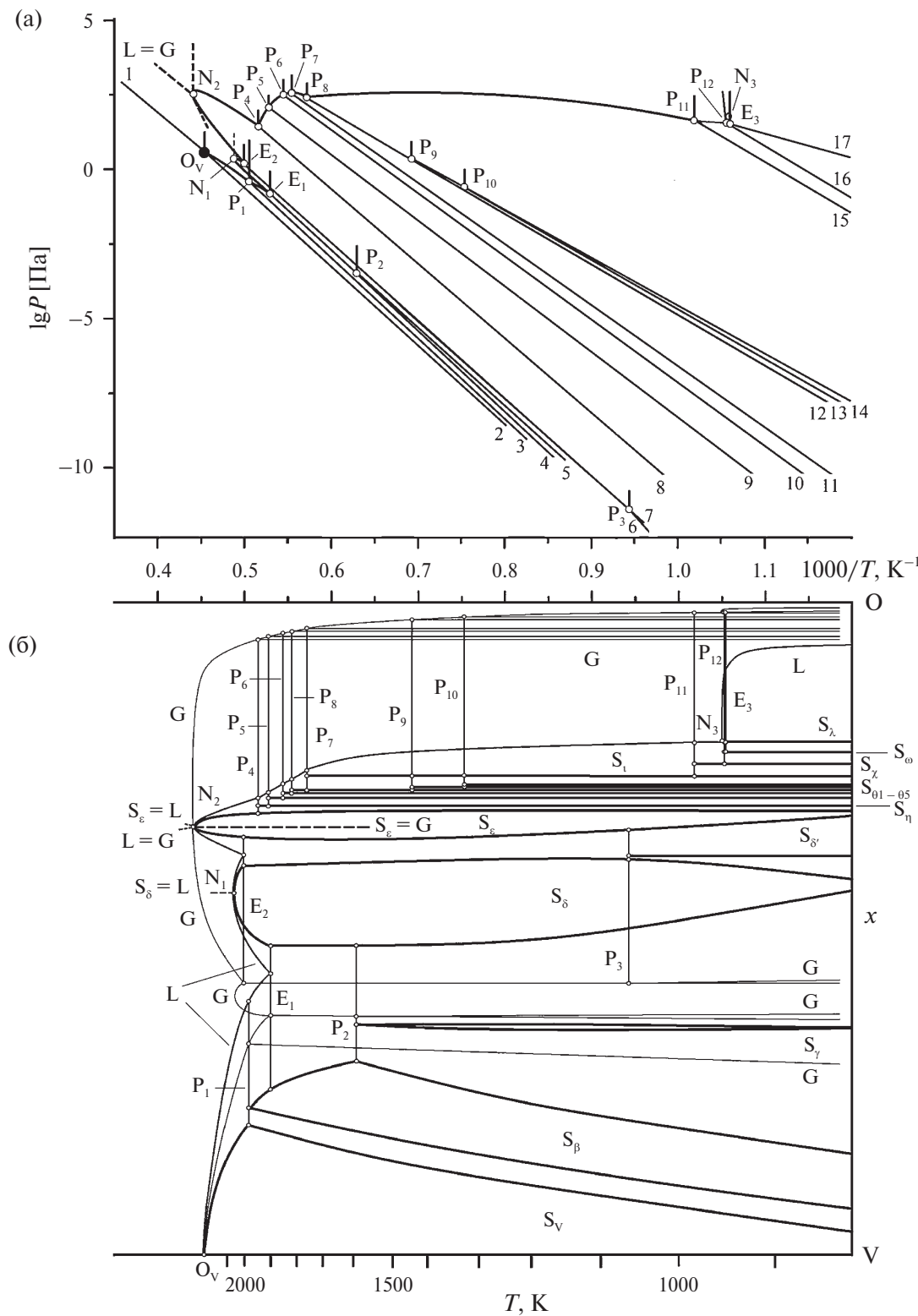


Рис. 5. P - T (а) и T - x -проекции (б) P - T - x -фазовой диаграммы V-O

Таблица 1. Нонвариантные и моновариантные равновесия в системе V–O

Нонвариантные равновесия	Моновариантные равновесия с паром	Обозначения моновариант
$O_V(VLG)$	LG, VG	$1 - O_V, 2 - O_V$
$P_1(S_V S_\beta LG)$	$S_V S_\beta G, S_V LG, S_\beta LG$	$3 - P_1, O_V - P_1, P_1 - E_1$
$E_1(S_\beta GLS_\delta)$	$S_\beta GS_\delta, S_\beta GL, GLS_\delta$	$E_1 - P_2, P_1 - E_1, E_1 - N_1$
$P_2(S_\beta S_\gamma GS_\delta)$	$S_\beta GS_\delta, S_\beta S_\gamma G, S_\gamma GS_\delta$	$E_1 - P_2, 4 - P_2, 5 - P_2$
$E_2(GS_\delta LS_\epsilon)$	$GS_\delta S_\epsilon, GS_\delta L, GLS_\epsilon$	$P_3 - E_2, N_1 - E_2, E_2 - N_2$
$P_3(GS_\delta S_\delta S_\epsilon)$	$GS_\delta S_\epsilon, GS_\delta S_\delta, GS_\delta S_\epsilon$	$P_3 - E_2, 6 - P_3, 7 - P_3$
$P_4(S_\epsilon S_\eta LG)$	$S_\epsilon S_\eta G, S_\epsilon LG, S_\eta LG$	$8 - P_4, N_2 - P_4, P_4 - P_5$
$P_5(S_\eta S_{01} LG)$	$S_\eta S_{01} G, S_\eta LG, S_{01} LG$	$9 - P_5, P_4 - P_5, P_5 - P_6$
$P_6(S_{01} S_{02} LG)$	$S_{01} S_{02} G, S_{01} LG, S_{02} LG$	$10 - P_6, P_5 - P_6, P_6 - P_7$
$P_7(S_{02} S_{03} LG)$	$S_{02} S_{03} G, S_{02} LG, S_{03} LG$	$11 - P_7, P_6 - P_7, P_7 - P_8$
$P_8(S_{03} S_l LG)$	$S_{03} S_l G, S_{03} LG, S_l LG$	$P_8 - P_9, P_7 - P_8, P_8 - P_{11}$
$P_9(S_{03} S_{04} S_l G)$	$S_{03} S_l G, S_{03} S_{04} G, S_{04} S_l G$	$P_8 - P_9, 12 - P_9, P_9 - P_{10}$
$P_{10}(S_{04} S_{05} S_l G)$	$S_{04} S_l G, S_{04} S_{05} G, S_{05} S_l G$	$P_9 - P_{10}, 13 - P_{10}, 14 - P_{10}$
$P_{11}(S_l S_\times LG)$	$S_l S_\times G, S_l LG, S_\times LG$	$15 - P_{11}, P_8 - P_{11}, P_{11} - P_{12}$
$P_{12}(S_\times S_\omega LG)$	$S_\times S_\omega G, S_\times LG, S_\omega LG$	$16 - P_{12}, P_{11} - P_{12}, P_{12} - E_3$
$E_3(S_\omega LS_\lambda G)$	$S_\omega S_\lambda G, S_\omega LG, LS_\lambda G$	$17 - E_3, P_{12} - E_3, E_3 - N_3$

ставляет собой три точки для S_ϵ (V_2O_3) подобно тому, как это происходит в случае Li_2O (рис. 3), из которых исходят линии конгруэнтного испарения $L = G$, сублимации $S_\epsilon = G$ и плавления $S_\epsilon = L$. В результате на моноварианте, связывающей E_2 и P_4 , происходит изменение порядка фаз $GLS_\epsilon \rightarrow LGS_\epsilon \rightarrow LS_\epsilon G \rightarrow S_\epsilon LG$. Парциальное давление кислорода для моновариантных равновесий системы V–O изменяется более чем на сто порядков [31, 32], поэтому приведены моноварианты общего давления, которые из-за противоречивости экспериментальных данных могут быть сдвинуты по давлению на порядок [31–35].

СИСТЕМА LI–V–O

Концентрационные диаграммы системы Li–V–O представлены фрагментарно и без учета образования ограниченных твердых растворов на основе оксидов ванадия [36–40]. В системе до 850 K существуют кристаллические Li_3VO_4 ($Pmn2_1$), $LiVO_2$ ($R\bar{3}m$), $LiVO_3$ ($C12/c1$), LiV_2O_4 ($Fd\bar{3}m$), LiV_2O_5 ($Pnma$), LiV_3O_8 ($P12_1/m1$) и фазы $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$ ($C12_1/m1$ и $P12_1/m1$), близкие к бронзам $Li_xV_2O_5$ ($0 < x \leq 1$). На рис. 6 представлена изотермическая субсолидусная концентрационная диаграмма Li–V–O. Фигуративные точки S_1 , S_2 , S_3 и S_4 соответствуют Li_3VO_4 , $LiVO_2$, $LiVO_3$ и LiV_2O_4 . Составы LiV_2O_5 и LiV_3O_8 принадлежат ограниченному твердым растворам S_5 и S_6 .

Фазы $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$ рассматриваются как твердый раствор S_7 с полиморфным превращением [37], область которого на диаграмме показана черным цветом. Все двухфазные области с участием твердых растворов изображены на диаграмме серым цветом. Штриховые линии показывают изменение триангуляции в системы Li–V–O при кристаллизации Li_2O_2 ниже 620 K, когда вместо равновесий $S_{Li_2O}S_lG(O_2)$ и $S_1S_3G(O_2)$ возникают равновесия $S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}S_1$, $S_{Li_2O_2}S_1S_3$ и $S_{Li_2O_2}S_3G(O_2)$. Для пояснения приведен увеличенный фрагмент диаграммы Li–V–O в интервале от 50 до 71.4 ат. % O (рис. 7). Сведения о фазовых равновесиях с участием расплава отрывочны. Максимальные температуры плавления для S_1 , S_2 , S_3 и S_4 , имеющих области нестехиометрии [41–44], могут не соответствовать стехиометрическим составам Li_3VO_4 , $LiVO_2$, $LiVO_3$ и LiV_2O_4 . Фаза S_1 (Li_3VO_4) плавится конгруэнтно при 1425 K [45] и образует эвтектики (22.9 ат. % Li, 18.8 ат. % V, 58.3 ат. % O, $T = 865$ K [45] и 27.5 ат. % Li, 19.5 ат. % V, 53 ат. % O, $T = 1223$ K [46]) с фазой S_3 ($LiVO_3$), конгруэнтно плавящейся при 895 K [47], и S_4 (LiV_2O_4), инконгруэнтно плавящейся при 1313 K с образованием S_ϵ (V_2O_3) [46]. Фаза S_3 ($LiVO_3$) участвует в эвтектическом равновесии (13.9 ат. % Li, 22.6 ат. % V, 63.5 ат. % O, $T = 823$ K) с S_6 , инконгруэнтно плавящейся при 858 K с образованием S_λ (V_2O_5) [47]. Фаза S_7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе Курнаковских принципов непрерывности и однозначного соответствия при использовании фрагментарных экспериментальных данных проведен топологический анализ фазовых равновесий в системе Li–V–O. Наиболее подробно физико-химический топологический метод описан в классической монографии [50]. В представленном исследовании использовано пространство давление–температура–состав с гомогенными замкнутыми объемами кристаллических фаз, расплава и пара, которые удобно представить как полиэдры. Для бинарных систем в трехмерном пространстве P – T – x -поверхности двух полиэдров, обращенные друг к другу, представляют собой двухфазное равновесие, ребра трех полиэдров, принадлежащие единой поверхности, соответствуют трехфазному равновесию, а вершины четырех полиэдров на одной линии ортогональной плоскости P – T отвечают четырехфазному невариантному равновесию.

Впервые для бинарных систем Li–V, Li–O и V–O построены P – T – x -фазовые диаграммы и ключевые изобарные T – x -сечения. Впервые построена непротиворечивая изотермическая концентрационная диаграмма системы Li–V–O с участием твердых растворов при изменяющемся давлении насыщенного пара.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fallahi A., Guldentops G., Tao M. et al. // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 127. P. 1427. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.161>
2. Zare M., Mikkonen K.S. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. № 12. P. 2213455. <https://doi.org/10.1002/adfm.202213455>
3. Kato K., Lee J., Fujita A. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 751. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.094>
4. Li X., Liu Y., Xu Y. et al. // Acc. Mater. Res. 2023. V. 4. № 6. P. 484. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.2c00251>

5. Huang L., Yang Y., Yuan D., Cai X. // J. Energ. Stor. 2021. V. 36. P. 102343. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.10234316>
6. Kinemuchi Y., Masuda Y., Ozaki K., Fujita A. // J. Alloys Compd. 2021. V. 882. P. 160741. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160741>
7. Kondo S., Johnston D.C., Swenson C.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 19. P. 3729. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.3729>
8. Schweizer T.F., Niemann U., Que X. et al. // APL Mater. 2023. V. 11. P. 021109. <https://doi.org/10.1063/5.0140576>
9. Shimizu Y., Takeda H., Tanaka M. et al. // Nat. Commun. 2012. V. 3. № 1. P. 981. <https://doi.org/10.1038/ncomms1979>
10. Li G., Sakuma K., Ikuta H. et al. // Denki Kagaku. 1996. V. 64. № 3. P. 202.
11. Lu Y., Zheng X., Wang J. et al. // Adv. Mater. Inter. 2019. V. 6. P. 1901368. <https://doi.org/10.1002/admi.201901368>
12. Christensen C.K., Sørensen D.R., Yvam J., Ransbæk D.B. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 2. P. 512. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04558>
13. Divya M.L., Aravindan V. // Chem. Asian J. 2019. V. 14. № 24. P. 4665. <https://doi.org/10.1002/asia.20190094617>
14. Sarkar S., Bhowmik A., Bharadwaj M.D., Mitra S. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 1. P. A14. <https://doi.org/10.1149/2.006401jes>
15. Jouanneau S., Verbaere A., Guyomard D. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.009>
16. Smith J.F., Lee K.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. № 4. P. 474. <https://doi.org/10.1007/BF02881870>
17. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М., 2015. 480 с.
18. Zhang Y., Evans J.R.G., Yang S. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 2. P. 328. <https://doi.org/10.1021/je1011086>
19. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metall. Q. 1984. V. 23. № 3. P. 309. <https://doi.org/10.1179/cm.1984.23.3.309>
20. Kondo M., Nakajima Y. // Fusion Eng. Des. 2013. V. 88. № 9–10. P. 2556. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.05.049>
21. Mondal B., Mukherjee T., Finch N.W. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 1. P. 50. <https://doi.org/10.3390/ma16010050>
22. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.

23. *Arblaster J.W.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. V. 38. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/s11669-016-0514-718>
24. *Chang K., Hallstedt B.* // CALPHAD. 2011. V. 35. № 2. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.003>
25. *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* Р–Т–х-диаграммы состояния систем металл–халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
26. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др.* Термодинамические свойства кислорода: ГСССР. М.: Изд-во стандартов, 1981. 304 с.
27. *Wriedt H.A.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1007/BF02877512>
28. *Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.* // Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International. Materials Park. OH. 1990.
29. *Kang Y.B.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 12. P. 3187.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>
30. *Okamoto H.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2020. V. 41. № 5. P. 722.
<https://doi.org/10.1007/s11669-020-00839-9>
31. *Yang Y., Mao H., Selleby M.* // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.08.003>
32. *Cao Z., Li S., Xie W. et al.* // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 241.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.10.003>
33. *Banchordhevakul W., Matsui T., Naito K.* // J. Nucl. Sci. Tech. 1986. V. 23. № 10. P. 873.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1986.973507119>
34. *Banchordhevakul W., Matsui T., Naito K.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1986. V. 23. № 7. P. 602.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1986.9735028>
35. *Banchordhevakul W., Matsui T., Naito K.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. № 1. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85446-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85446-0)
36. *Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К.* Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 176 с.
37. *Takayama-Muromachi E., Kato K.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 71. № 1. P. 274.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90167-8)
38. *Deublein G., Huggins R.A.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 8. P. 2234.
<https://doi.org/10.1149/1.2097275>
39. *Ito Y., Maruyama T., Yoshimura M., Saito Y.* // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8. № 4. P. 456.
<https://doi.org/10.1007/BF00720705>
40. *Das S., Ma X., Zong X. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 184417.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.184417>
41. *Sun Y., Li C., Yang C. et al.* // Adv. Sci. 2022. V. 9. № 3. P. 2103493.
<https://doi.org/10.1002/advs.20210349320>
42. *Tian W., Chisholm M.F., Khalifan P.G. et al.* // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 9. P. 1319.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.03.024>
43. *Jadidi Z., Yang J.H., Chen T. et al.* // J. Mater. Chem. 2023. V. 11. № 33. P. 17728.
<https://doi.org/10.1039/D3TA02475J>
44. *Meng L., Guo R., Li F. et al.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 13. P. 5522.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04388-x>
45. *Reisman A., Mineo J.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 6. P. 1181.
<https://doi.org/10.1021/j100812a048>
46. *Das S., Zong X., Niazi A. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054418>
47. *Фотиев А.А., Глазырин М.И., Баусова Н.В.* // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. № 7. С. 1936.
48. *Волков В.Л., Сурат Л.Л., Фотиев А.А.* // Химия и технология ванадиевых соединений. Пермь, 1974. С. 273.
49. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 551.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050059>
50. *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургия, 1960. 376 с.

PHASE EQUILIBRIA IN THE Li–V–O SYSTEM (ANALYTICAL REVIEW)

G. D. Nipan^{a,*}, G.A. Buzanov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: nipan@igic.ras.ru

Using the method of topological modeling and basing on fragmentary experimental data on phase equilibria and transformations, P–T–x phase diagrams of binary systems Li–V, Li–O, V–O, as well as a complete isothermal concentration diagram of the Li–V–O system, which take into account the formation of limited solid solutions and the presence of saturated vapor, were constructed for the first time.

Keywords: lithium vanadates, complex oxides, solid solutions, multicomponent oxide systems, phase diagrams