

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 167–187

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 167–187

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-167-187>, EDN: TRXIMW

Научная статья

УДК 544.015.3+544.018.4

ПОИСК НИЗКОПЛАВКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na^+ , Rb^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^-

Т. В. Губанова[✉], И. К. Гаркушин, О. В. Михалкина

Самарский государственный технический университет

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Губанова Татьяна Валерьевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии, lecome@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4168-3920>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Михалкина Ольга Валерьевна, инженер кафедры общей и неорганической химии, mikhalysha@yandex.ru

Аннотация. Впервые проведено разбиение на стабильные элементы четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- ; построено древо фаз, подтвержденное экспериментальными данными дифференциального термического анализа. Изучено химическое взаимодействие в неизученном элементе ограничения – трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- и в четырехкомпонентной взаимной системе. Экспериментально изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- и стабильном тетраэдре $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- . В работе использован расчетно-графический способ прогнозирования температуры плавления в стабильных элементах четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- путем описания нижних и верхних границ свойств по данным одно-, двух- и трехкомпонентных систем. Выявленные составы эвтектических сплавов можно использовать в качестве низкоплавких электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, теплоносителей, расплавов-растворителей неорганических веществ и в качестве справочного материала.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, ионные солевые расплавы, трехкомпонентная взаимная система, невариантное равновесие, эвтектический состав, дифференциальный термический анализ

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Для цитирования: Губанова Т. В., Гаркушин И. К., Михалкина О. В. Поиск низкоплавких электролитов функционального назначения в четырехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Rb^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 167–187. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-167-187>, EDN: TRXIMW

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Search for low-melting functional electrolytes in a four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^-

T. V. Gubanova[✉], I. K. Garkushin, O. V. Mikhalkina

Samara State Technical University

244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Tatyana V. Gubanova, lecome@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4168-3920>

Ivan K. Garkushin, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Olga V. Mikhalkina, mikhalysha@yandex.ru

Abstract. The division of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- into stable elements was carried out for the first time. The phase tree, confirmed by the experimental data from the differential thermal analysis, was constructed. The chemical interaction in a yet unexplored faceting element, i. e. in the three-component reciprocal system Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- , and in the four-component reciprocal system was studied. Phase equilibria in the three-component reciprocal system Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- and in the stable tetrahedron $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- were experimentally studied. The calculation-graphical method to predict the melting temperature in the stable elements of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- by describing the lower and the upper boundaries of properties according to the data of the one-, two- and three-component systems was used. The obtained compositions of eutectic alloys can be used as low-melting electrolytes for chemical cells, heat-storing materials, heat-storage mediums, melt-solvents of inorganic substances and as a reference material.

Keywords: phase diagrams, ionic salt melts, three-component reciprocal system, invariant equilibrium, eutectic composition, differential thermal analysis

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the design part of the state order No. 0778-2020-0005.

For citation: Gubanova T. V., Garkushin I. K., Mikhalkina O. V. Search for low-melting functional electrolytes in a four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- . *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp.167–187 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-167-187>, EDN: TRXIMW

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает потребность в расплавах солей, обладающих низкой температурой плавления, высокой электропроводностью и не имеющих агрессивных свойств. Перечисленным условиям отвечают галогенидные и нитратные солевые расплавы.

Изучение и использование в различных технологиях галогенидных и нитратных солевых расплавов ведется во многих странах мира. Расплавы солей привлекают внимание исследователей из-за наличия у них большого количества полезных свойств, таких как широкий диапазон рабочей температуры, низкое давление пара, стабильность к радиации, высокая специфическая емкость, широкий диапазон растворимости, устойчивость к коррозии и т. д. [1–7]. Область использования смешанных солевых расплавов намного более обширна, чем чистых компонентов. Интерес исследователей к смесям расплавленных солей обусловлен их более низкими температурами плавления по сравнению с индивидуальными веществами, что позволяет увеличить температурный диапазон их применения [8–10].

Многочисленные исследования показали, что расплавленные соли могут быть использованы в качестве теплоносителя для системы CSP (Concentrating Solar Power – Технология концентрирования солнечной энергии) как материал, подходящий для хранения (TES) и передачи (HTF) тепловой энергии (энергия выделяется и поглощается во время фазового перехода) [1]. Результаты исследований выявили, что вода, термальное масло и ионная жидкость ограничены низкой температурой применения, а газ – низкими плотностью, удельной теплоемкостью и теплопроводностью. Высокая температура плавления и высокая стоимость ограничивают использование металлических расплавов. Поэтому в настоящее время солевые расплавы являются одними из наиболее перспективных аккумулирующих материалов [10].

Системы хранения тепловой энергии на основе расплавленных солей позволяют обеспечить достаточное количество тепловой энергии для устранения естественных перебоев и для производства электроэнергии [10]. На протяжении нескольких десятилетий технология аккумулирования теп-

ловой энергии базируется на использовании расплавов нитратных солей [11–14].

Стремление обеспечить передачу тепла без потерь между источниками тепла и химическими процессами с более высокой температурой обуславливает переход к высокотемпературным солевым расплавам как средствам теплопередачи [15, 16]. Жидкие фториды подходят для высокотемпературных применений. Соли фтора не разлагаются и могут быть относительно химически инертны [16], поэтому важным и необходимым считается разработка фторидных составов смесей с низкой температурой плавления.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$, в состав которой входят шесть солей. Индивидуальные характеристики этих солей указаны в табл. 1.

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ образована 9 двойными системами с общим катионом $\text{MeA}_1\text{-MeA}_2$ и общим анионом $\text{Me}_1\text{A-Me}_2\text{A}$. Все системы исследованы разными

авторами с применением визуально-политермического, дифференциального термического и термографического методов [19–21]. Данные по двойным системам сведены в табл. 2.

Четырехкомпонентная взаимная система представляет собой призму, в основании которой лежат две трехкомпонентные системы – NaF-RbF-CsF и $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$; стороны – три тройные взаимные системы: $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$; $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ и $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$. Данные по изученным системам представлены в табл. 3. Обзор показал, что неизученной в объекте исследования остается одна трёхкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$.

Исследование двойных, тройных и многокомпонентных систем – процесс сложный и трудоемкий. Поэтому при планировании эксперимента возможно аналитическое описание и построение зависимостей температур плавления составов в различных системах координат. Это позволит проследить изменение свойств и спрогнозировать физико-химические свойства неисследованных систем с большим количеством компонентов. Зависимости могут быть построены с использованием степен-

Таблица 1 / Table 1

Термические и термодинамические свойства солей, входящих в объект исследования $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$
Thermal and thermodynamic properties of the salts being under study $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	Плавление		Полиморфное превращение		Литература
			t , °C	$\Delta_m H_{298}^0$, кДж/моль	t , °C	$\Delta_t H_{298}^0$, кДж/моль	
NaF	-572.83	-542.57	996	33.472	–	–	[17]
RbF	-555.76	-525.85	795	25.815	–	–	[18]
CsF	-553.50	-525.65	703	21.714	–	–	[18]
NaNO ₃	-468.19	-367.36	306	15.062	276	4.184	[17]
RbNO ₃	-495.13	-398.15	312	4.602	164	3.891	[18]
					220	3.221	
					290	0.962	
CsNO ₃	-505.72	-405.95	409	13.807	154	3.765	[18]

Таблица 2 / Table 2

Данные о характеристиках двухкомпонентных систем, входящих в объект исследования
 $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Data on the characteristics of the two-component systems being under study $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Система	Характер нонвариантного превращения	Состав компонента смеси, мол. %		$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Литература
		1	2		
NaF-RbF	Эвтектика	32.8	68.2	667	[19]
NaF-CsF	То же	20.0	80.0	615	[20]
RbF-CsF	Непрерывный ряд твердых растворов				[20]
NaF-NaNO ₃	Эвтектика	3.5	96.5	304	[21]
RbF-RbNO ₃	То же	10.0	90.0	254	[21]
CsF-CsNO ₃	То же	32.0	68.0	335	[21]
NaNO ₃ -RbNO ₃	То же	69.4	30.6	175	[19]
	Дистектика	50.0	50.0	176,5	
	Эвтектика	47.6	53.4	171	
NaNO ₃ -CsNO ₃	То же	53.0	47.0	194	[20]
RbNO ₃ -CsNO ₃	Непрерывный ряд твердых растворов				[20]

Таблица 3 / Table 3

Данные о характеристиках трехкомпонентных и тройных взаимных систем, входящих в объект исследования
 $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Data on the characteristics of the three-component and ternary reciprocal systems being under study $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Система	Характер нонвариантного превращения	Состав компонента смеси, мол. %				$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Литература
		1	2	3	4		
NaF-RbF-CsF	Минимум	23.2	27.1	49.7	–	599	[22]
NaNO ₃ -RbNO ₃ -CsNO ₃	Эвтектика	40.0	43.5	16.5	–	150	[22]
$\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$	Эвтектика	4.0	67.4	–	28.6	160	[23]
	Эвтектика	4.0	45.6	–	50.4	156	
	Эвтектика	3.0	–	10.0	87.0	253	
$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$	Непрерывные ряды твердых растворов					[24]	

ных, логарифмических или полулогарифмических функций [25–27].

На рис. 1 представлены литературные данные и экспериментальные данные авторов статьи по температурам плавления исходных компонентов, двух- и трехкомпонентных эвтектик элементов ограничения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ (см. табл. 1–3).

Для оценки температурного диапазона плавления четырехкомпонентных эвтектик описаны аналитически и построены графические зависимости верхней и ниж-

ней границ температур плавления от одного до трех компонентов в низкоплавких и тугоплавких смесях систем. Верхнюю и нижнюю границы описывают следующие уравнения:

$$t_{\text{пл1}} = 1148.14 - 181.22 \cdot n^2 + 30 \cdot n^3$$

– верхняя граница,

$$\ln(t_{\text{пл}}) = 5.7252 - 0.0141 \cdot n^2 \cdot \ln(n) - \frac{1.5705 \cdot \ln(n)}{n}$$

– нижняя граница,

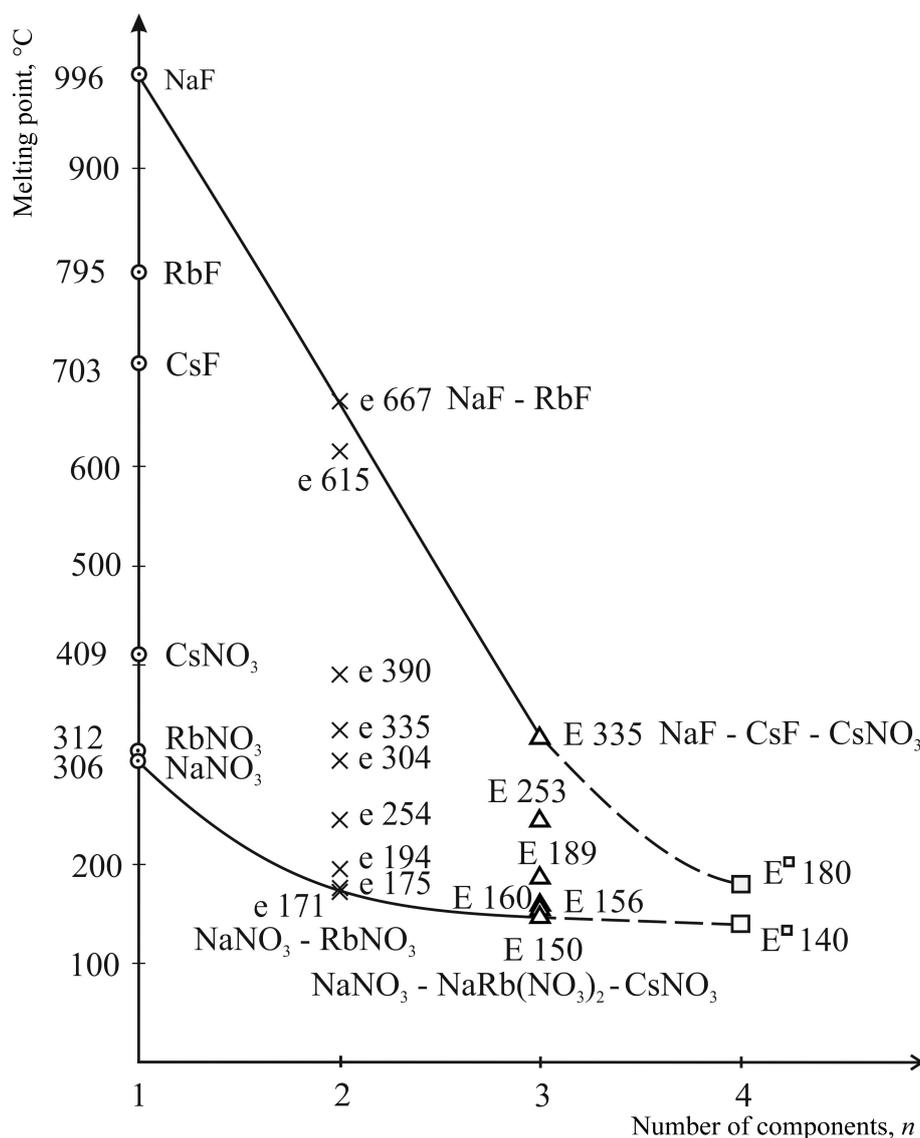


Рис. 1. Данные по температурам плавления исходных компонентов, двойных и тройных эвтектик систем четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

Fig. 1. Data on the melting points of the initial components, binary and ternary eutectics of the systems of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

где $t_{\text{пл1}}$, $-t_{\text{пл}}$, – температуры плавления тугоплавких и низкоплавких эвтектик, °C, соответственно; n – число компонентов в эвтектическом составе.

По графику можно определить, что ожидаемые значения верхней и нижней температур плавления четырехкомпонентных эвтектических смесей систем лежат в диапазоне температур от 140 до 180°C.

Экспериментальное исследование составов солевых систем проводили при по-

мощи дифференциального сканирующего калориметра ДСК-500 (Лаборатория аналитического приборостроения СамГТУ, Россия). В связи с тем, что технические характеристики микрокалориметра ДСК-500 позволяют проводить исследования в диапазоне температур от +25 до +500°C, часть составов четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- исследованы на высокотемпературной установке дифференциального термического анализа

с верхним подводом термодинамики [28, 29]. Регистрацию температуры осуществляли Pt–Pt/Rh – комбинированной термопарой. Холодные спаи термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Сигнал поступал на АЦП, преобразовывался в цифровой сигнал в интерфейсе программы DSC Tool 2.0 (Лаборатория аналитического приборостроения СамГТУ, Россия) с выводом на компьютер. Скорость нагрева (охлаждения) смесей, помещенных в платиновые микротигли, составляла 15 К/мин. Высокое качество разделения пиков достигалось за счет использования малых масс навесок исследуемых образцов систем, равных от 0.095 до 0.100 г. Индифферентное вещество – свежепрокаленный Al_2O_3 («ч.д.а.»). Точность измерения температуры составляла $\pm 0.25^\circ C$, при точности взвешивания составов ± 0.0001 г на аналитических весах VIBRA HT (Shinko Denshi Co., LTD. Япония).

Квалификация используемых в работе реактивов: (ч.д.а.) – NaF, RbF; (ч.) – $NaNO_3$, $RbNO_3$, $CsNO_3$, CsF. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в мольных процентах, температуры – в градусах Цельсия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентная взаимная система Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- [30]. В системе возможны три варианта разбиения: два диагональных (рис. 2, а, б) и один без диагоналей (рис. 2, в).

С помощью термодинамического расчета определим стабильную диагональ в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- . В точке конверсии K протекает реакция обмена:



Расчет теплового эффекта реакции $\Delta_r H_{298}^0$ и энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ проведен с использованием следствия из закона Гесса для стандартных условий (см. табл. 1):

$$\Delta_r H_{298}^0 = -56.86 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -55.51 \text{ кДж/моль}.$$

Расчет позволил отнести систему к сингулярной необратимо-взаимной, с резким сдвигом химического равновесия в сторону солей NaF - $CsNO_3$, по классификации Бергмана [31]. Пара стабильных солей NaF - $CsNO_3$ делит систему на два фазовых треугольника – NaF - $NaNO_3$ - $CsNO_3$ и NaF - CsF - $CsNO_3$ (см. рис. 2, а). Древо фаз системы представлено на рис. 3.

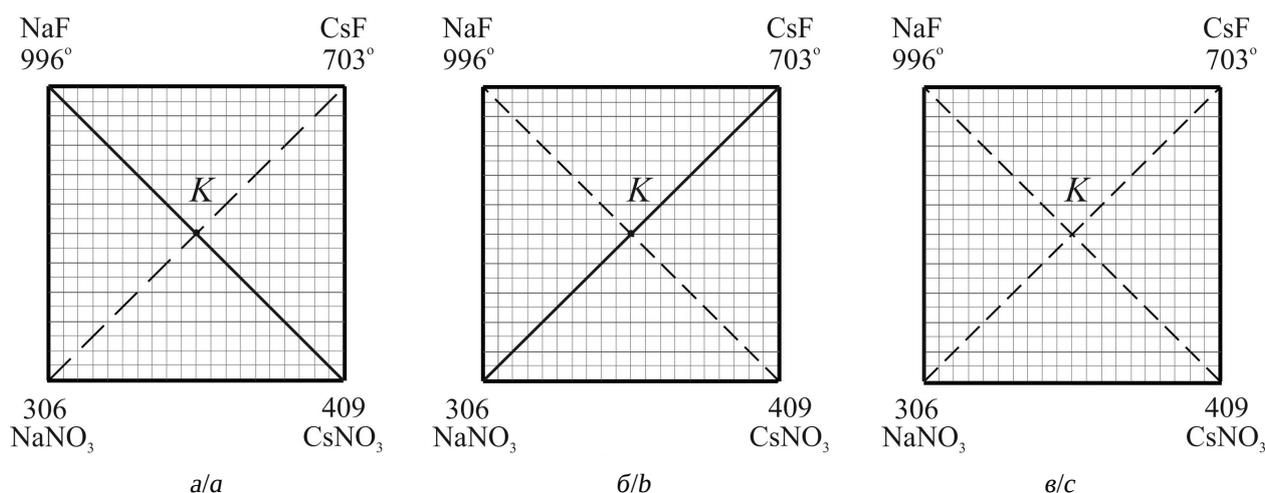


Рис. 2. Варианты расположения стабильной диагонали в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^-

Fig. 2. Options on the stable diagonal location in the three-component reciprocal system Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^-

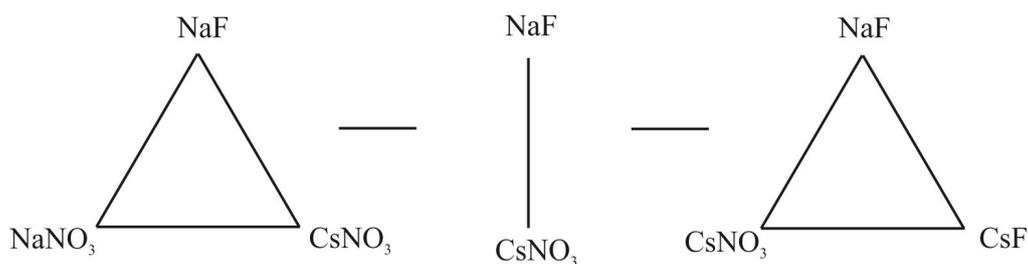


Рис. 3. Древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$
 Fig. 3. The phase tree of the three-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

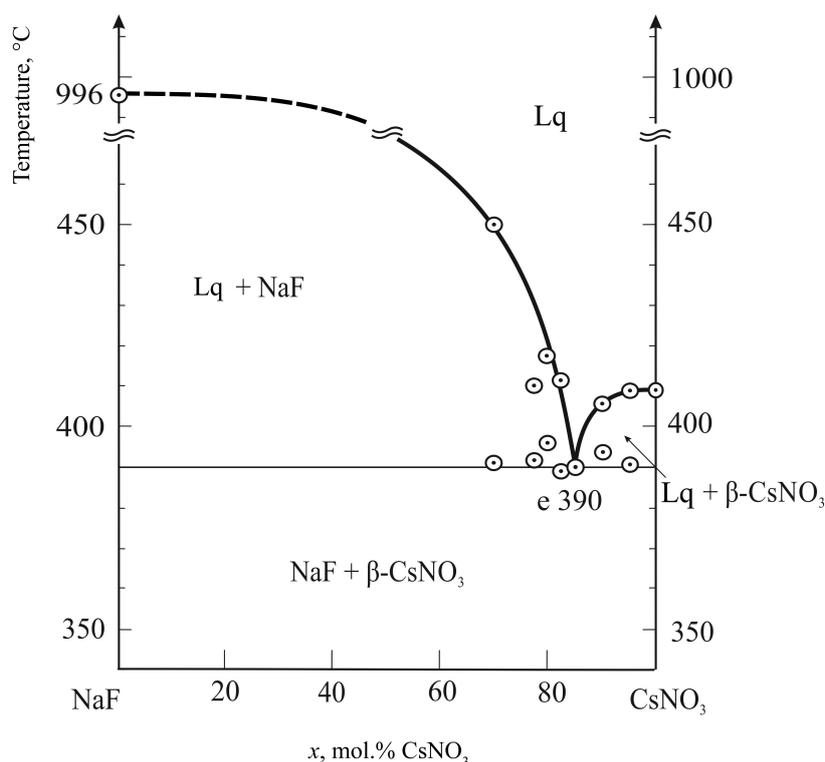


Рис. 4. T - x диаграмма квазибинарной системы $\text{NaF}-\text{CsNO}_3$
 Fig. 4. The T - x diagram of the quasi-binary system $\text{NaF}-\text{CsNO}_3$

Для подтверждения разбиения системы на симплексы исследована экспериментально квазибинарная система $\text{NaF}-\text{CsNO}_3$ (рис. 4) с температурой плавления 390°C и составом 15% NaF , 85% CsNO_3 .

Проекция поверхности ликвидуса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ на квадрат составов представлена на рис. 5. Система образована двойными системами ограничения эвтектического типа: $\text{NaF}-\text{CsF}$, $\text{CsF}-\text{CsNO}_3$, $\text{NaNO}_3-\text{CsNO}_3$, $\text{NaF}-\text{NaNO}_3$ (см. табл. 2). Следовательно,

в ликвидусе трехкомпонентной взаимной системы будет две тройные эвтектики.

Первым экспериментально исследован фазовый треугольник $\text{NaF}-\text{CsF}-\text{CsNO}_3$ (см. рис. 5). Для определения характеристик трехкомпонентной эвтектики E_1 в поле кристаллизации нитрата цезия выбран и экспериментально исследован политермический разрез AB (A – 15% NaF , 85% CsNO_3 ; B – 15% CsF , 85% CsNO_3). T - x диаграмма разреза представлена на рис. 6.

Исследование политермического разреза AB позволило определить соотноше-

ние NaF : CsF в квазитройной эвтектике E_1 . Исследование разреза $CsNO_3 - \bar{E}_1 - E_1$ позволило установить температуру плавления 330°C и состав эвтектики (NaF – 2%, CsF – 31%, $CsNO_3$ – 67%) по наличию на термо-

грамме кривой охлаждения состава нонвариантного разреза одного симметричного теплового эффекта. Поверхность фазового треугольника NaF-CsF- $CsNO_3$ состоит из трех полей кристаллизации NaF, CsF, β - $CsNO_3$.

Затем экспериментально исследован фазовый треугольник NaF- $NaNO_3$ - $CsNO_3$. Исходя из расположения эвтектик в двойных системах в низкоплавкой области $NaNO_3$ выбран разрез OC (O – 80% $NaNO_3$, 20% NaF; C – 80% $NaNO_3$, 20% $CsNO_3$), пересекающий поля нитрата и фторида натрия, который позволил установить проекцию квазитройной эвтектики \bar{E}_2 в стабильном элементе NaF- $NaNO_3$ - $CsNO_3$ и положение линии совместной кристаллизации NaF и $NaNO_3$ (см. рис. 5, треугольник I). Исследование нонвариантного разреза $NaNO_3 - \bar{E}_2 - E_2$, выходящего из вершины $NaNO_3$ и проходящего через проекцию квазитройной эвтектики \bar{E}_2 , установлен состав тройной эвтектики E_2 – 2% NaF, 58%

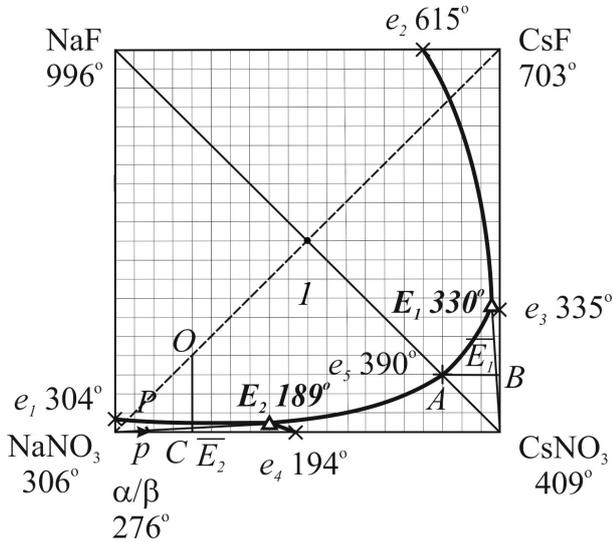


Рис. 5. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

Fig. 5. The square of the compositions of the three-component reciprocal system $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

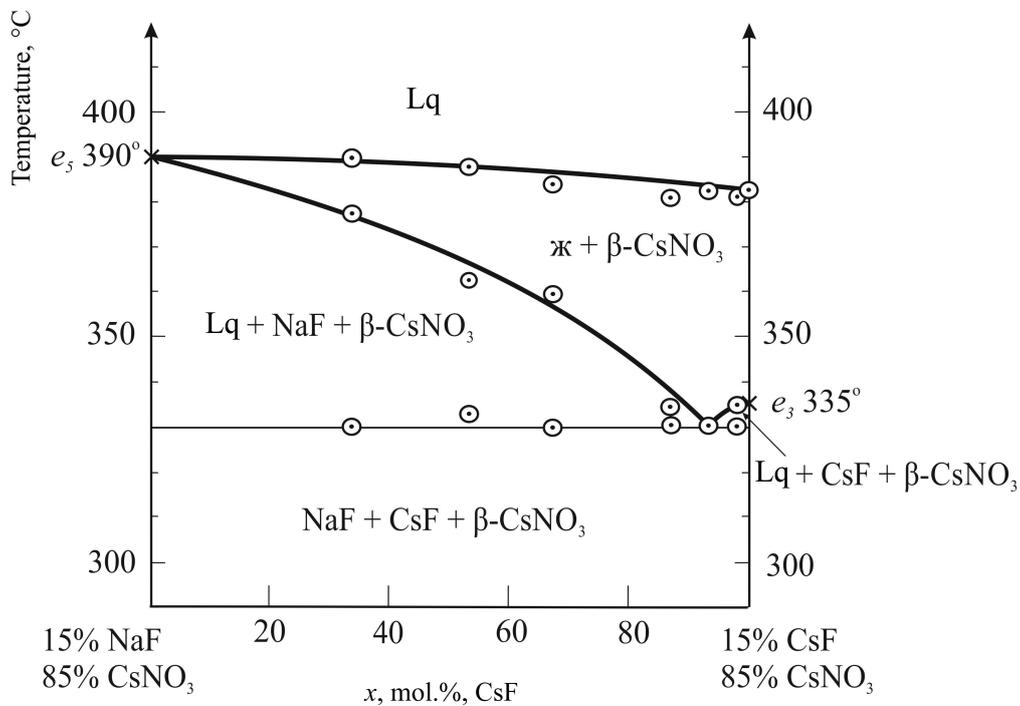


Рис. 6. $T-x$ диаграмма разреза AB трехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

Fig. 6. The $T-x$ diagram of the AB section of the three-component reciprocal system $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

NaNO_3 , 40% CsNO_3 и температура плавления 189°C .

Поверхность кристаллизации фазового треугольника $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3$ состоит из четырех полей кристаллизации: NaF , $\beta\text{-NaNO}_3$ и $\alpha\text{-NaNO}_3$, $\beta\text{-CsNO}_3$. Поле тугоплавкого фторида натрия преобладает в системе, оттесняя поля кристаллизации других компонентов.

В табл. 5 представлены сведения о нон-, моно- и дивариантных равновесных состояниях трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- соответственно для точек, линий и поверхностей фазовой диаграммы.

Четырехкомпонентная взаимная система Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- представлена на рис. 7.

С целью описания характера фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- проведено разбиение системы на симплексы с применением теории графов [32–34]. Исходной информацией явилось положение стабильных секущих элементов в системах низшей размерности. Соединение D ($\text{NaRb}(\text{NO}_3)_2$) выклинивается вследствие образования непрерывного ряда твердых растворов между нитратами рубидия и цезия внутри трехкомпонентной системы $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$. Поэтому секущая $\text{CsNO}_3\text{-D}$ не участвует в разбиении треугольника составов, т. е. фазовый треугольник представляет собой один симплекс. В трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- присутствуют две стабильные секущие: NaF-RbNO_3 и NaF-D .

Таблица 5 / Table 5

Сведения о нон-, моно- и дивариантных равновесиях в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-
The information about in-, mono- and divariant equilibria in the three-component reciprocal system Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

Дивариантные равновесия	
Дивариантные поля	Фазовые равновесия
$e_1E_2e_5E_1e_2\text{NaFe}_1$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF}$
$e_2E_1e_3\text{CsFe}_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CsF}$
$e_3E_1e_5E_2e_4\text{CsNO}_3e_3$	$\text{ж} \rightleftharpoons \beta\text{-CsNO}_3$
$e_1P\text{pNaNO}_3e_1$	$\text{ж} \rightleftharpoons \beta\text{-NaNO}_3$
PE_2e_3pP	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-NaNO}_3$
Моновариантные равновесия	
Моновариантные линии	Фазовые равновесия
e_2E_1	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{CsF}$
e_3E_1	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CsF} + \beta\text{-CsNO}_3$
$E_1e_5E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \beta\text{-CsNO}_3$
e_4E_2	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-NaNO}_3 + \beta\text{-CsNO}_3$
PE_2	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha\text{-NaNO}_3$
e_1P	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \beta\text{-NaNO}_3$
Нонвариантные равновесия	
Нонвариантные точки	Фазовые равновесия
E_1	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{CsF} + \beta\text{-CsNO}_3$
E_2	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha\text{-NaNO}_3 + \beta\text{-CsNO}_3$

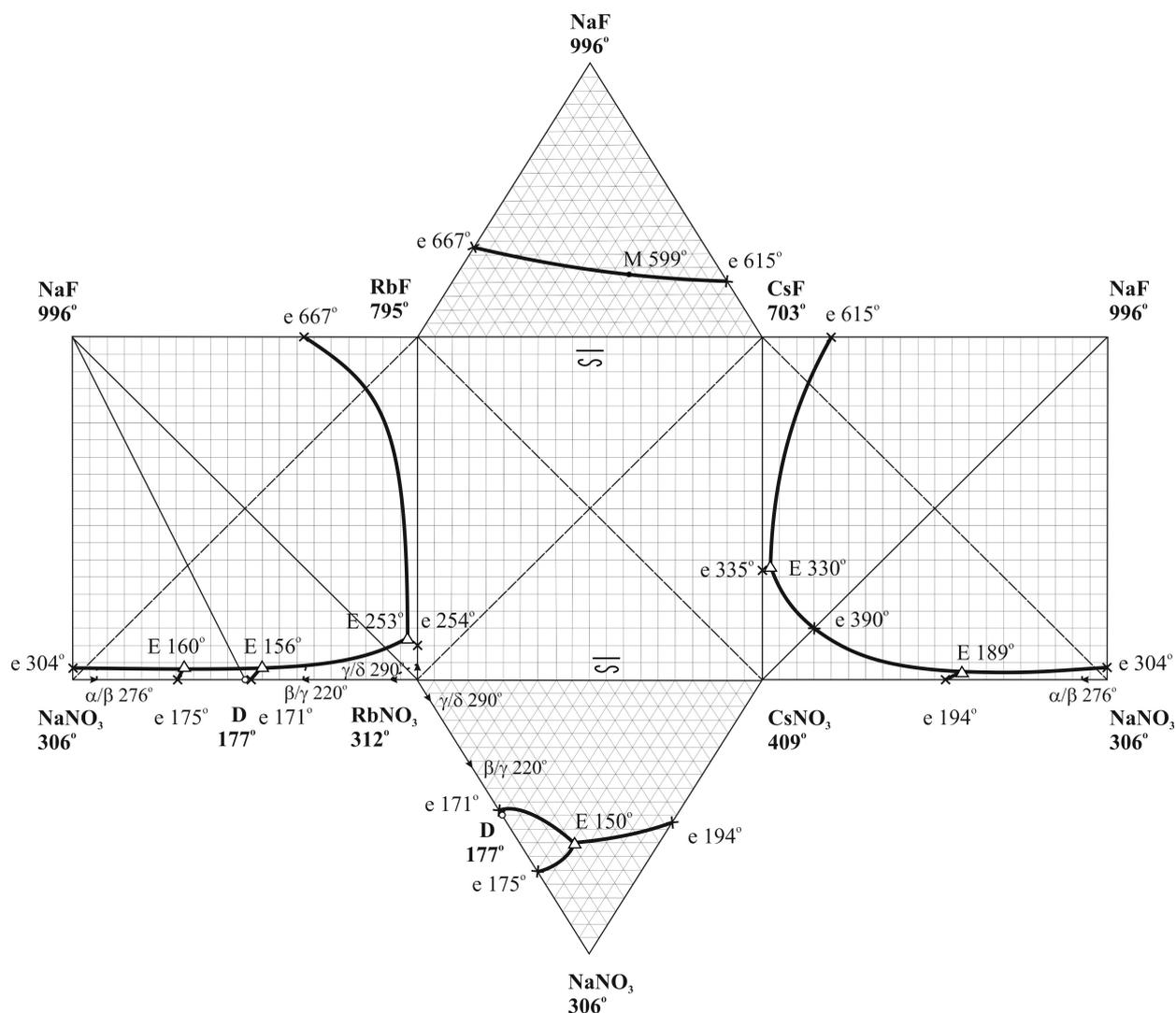


Рис. 7. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 7. Development of the facet elements of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

В системе $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ стабильной диагональю является $\text{NaF}-\text{CsNO}_3$.

На рис. 8 показаны остов и развертка призмы составов системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$.

Суммируя реакции для точек конверсии K_1 и K_3 , получаем реакцию обмена, протекающую в смеси, отвечающей составу центральной точки линии конверсии K_1-K_3 :

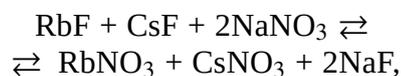
точка K_1



точка K_3



линия $\text{K}_1 - \text{K}_3$



$$\Delta_r H_{298}^0 = -100.87 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -103.02 \text{ кДж/моль.}$$

Состав точки конверсии K_1 обозначим через x , а состав точки конверсии K_3 – через $(1-x)$. Тогда получаем:

точка K_1



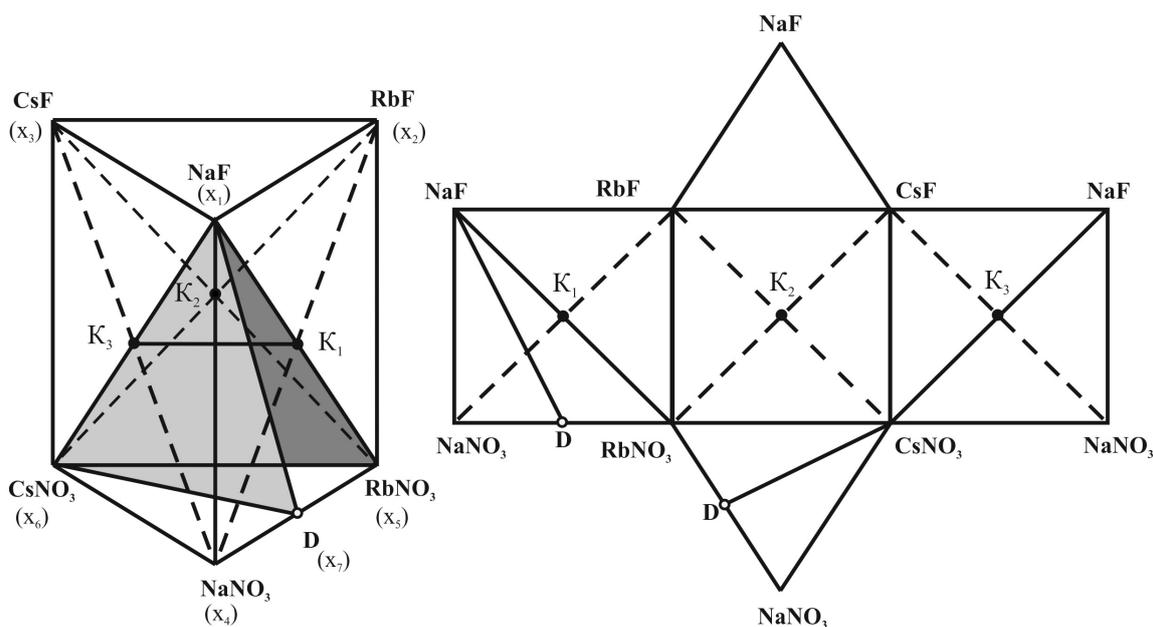
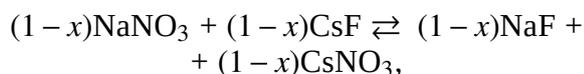


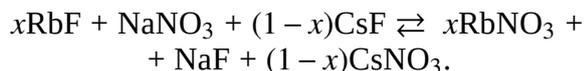
Рис. 8. Схема призмы составов и схема развертки четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 8. The scheme of composition prism and the development drawing of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

точка K_3



линия $K_1 - K_3$



Следовательно, стабильными продуктами реакции после кристаллизации из расплава будут NaF и фаза твердых растворов $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{NO}_3$.

Исходные данные по разбиению элементов ограничения тройных и тройных взаимных систем заносятся в матрицу смежности исследуемой четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$. Элементами матрицы служат 0 и 1. Если вершины смежны на диаграмме составов, то на пересечении строки и столбца ставится 1, если не смежны – 0. Сверху и в первом столбце матрицы записаны номера исходных солей. Данные из рис. 8 позволяют записать матрицу смежности (табл. 6).

Таблица 6 / Table 6

Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Adjacency matrix of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Исходные соли	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
NaF	X ₁	1	1	1	1	1	1	1
RbF	X ₂		1	1	0	1	1	0
CsF	X ₃			1	0	1	1	0
NaNO ₃	X ₄				1	0	1	1
RbNO ₃	X ₅					1	1	1
CsNO ₃	X ₆						1	1
D	X ₇							1

Считаем призму состава системы графом, т. е. множеством вершин и множеством ребер, между которыми определена смежность. Составляем и решаем логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$\prod_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^n (x_i - x_j), \quad (1)$$

где n – общее число компонентов системы, включая все образующиеся двойные и тройные соединения; i, j – номера вершин; $x_{i,j}$ – индексы вершин.

Вершина X_2 не связана с последующими вершинами X_4 и X_7 , поэтому для нее произведение (1) имеет вид: $(X_2 + X_4)(X_2 + X_7)$. Вершина X_3 не имеет связи с вершинами X_4 и X_7 , и произведение сумм для нее – $(X_3 + X_4)(X_3 + X_7)$.

Если рассуждать аналогично, то для вершины X_4 , которая не имеет связи с вершиной X_5 , произведение сумм равно $X_4 + X_5$. Вершины X_5, X_6, X_7 не имеют несмежных пар.

Получаем произведение сумм несмежных пар вершин, число которых зависит от числа компонентов и образуемых ими химических соединений в системе

$$(X_2 + X_4)(X_2 + X_7)(X_3 + X_4)(X_3 + X_7) \times (X_4 + X_5). \quad (2)$$

Перемножим суммы в произведении с учетом закона поглощения, и после всех преобразований выражение (2) приобретает

вид

$$X_2 X_3 X_5 + X_2 X_3 X_4 + X_4 X_7. \quad (3)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов произведения (3) получена совокупность симплексов:

$$\begin{aligned} X_1 X_4 X_6 X_7 &- \text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}, \\ X_1 X_5 X_6 X_7 &- \text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}, \\ X_1 X_2 X_3 X_5 X_6 &- \text{NaF-RbF-CsF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3. \end{aligned}$$

Древо фаз системы должно было бы иметь следующее линейное строение (рис. 9) и включать два стабильных тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$, $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$ и пентатоп $\text{NaF-RbNO}_3\text{-RbF-CsNO}_3\text{-CsF}$, связанных между собой общими элементами смежных симплексов – секущими треугольниками $\text{NaF-CsNO}_3\text{-D}$, $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$.

Однако, вследствие отсутствия связи $\text{CsNO}_3\text{-D}$ в тройной системе $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, два тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$ и $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$ объединяются в один – $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-RbNO}_3$. Поэтому древо фаз представлено только двумя симплексами – стабильным тетраэдром $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-RbNO}_3$ и стабильным пентатопом $\text{NaF-RbF-CsF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, соединяющихся между собой стабильным треугольником $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ (рис. 10).

Элементами ограничения полученного объединенного стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-RbNO}_3$ являются стабильные треугольники: $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3$, $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3$. На рис. 11 приведена

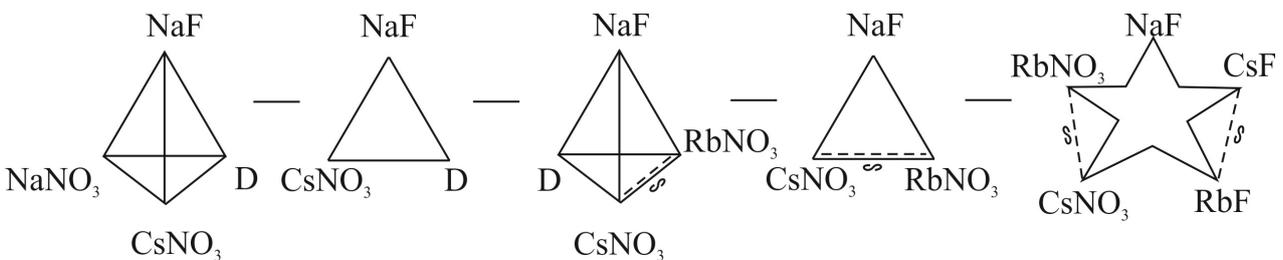


Рис. 9. Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 9. The phase tree of the $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ system

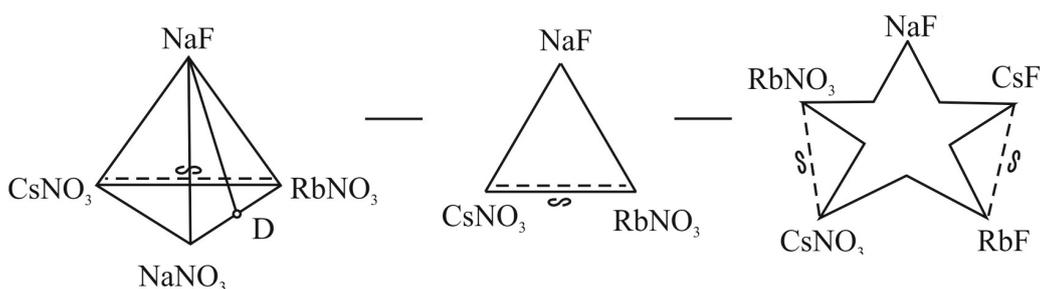


Рис. 10. Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 10. The phase tree of the $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ system

развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$.

Для нахождения и определения характеристик точек невариантных равновесий, исходя из расположения точек невариантного равновесия в системах низшей размерности – двух- и трехкомпонентных систем, в объеме нитрата натрия выбрали двумерное политермическое сечение abc (a – 80% NaNO_3 , 20% NaF ; b – 80% NaNO_3 , 20% CsNO_3 ; c – 80% NaNO_3 , 20% RbNO_3 , рис. 11, 12). В двумерном политермическом сечении abc выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез KP (K – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% RbNO_3 ; P – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% CsNO_3 ; рис. 12, 13).

чение abc (a – 80% NaNO_3 , 20% NaF ; b – 80% NaNO_3 , 20% CsNO_3 ; c – 80% NaNO_3 , 20% RbNO_3 , рис. 11, 12). В двумерном политермическом сечении abc выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез KP (K – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% RbNO_3 ; P – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% CsNO_3 ; рис. 12, 13).

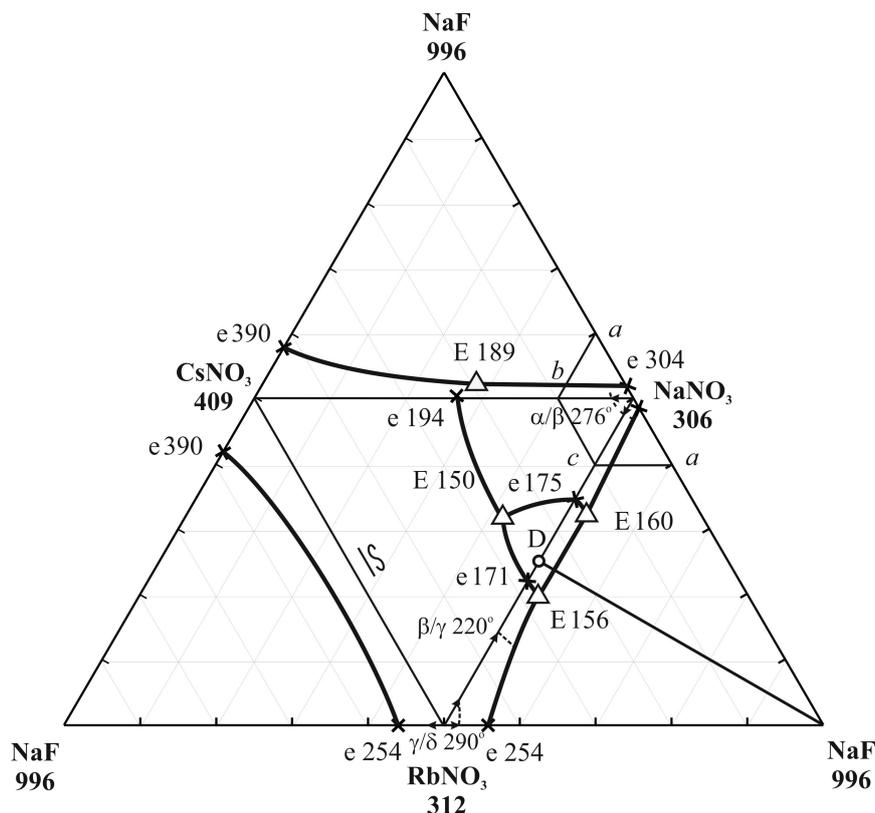


Рис. 11. Развертка граневых элементов объединенного стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ и расположение сечения abc

Fig. 11. Development of the facet elements of the combined stable tetrahedron $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ the location of the abc section

Определили проекцию $\overline{E^{\square}}$ четверной эвтектической точки на разрез KP по отсутствию на кривой охлаждения данного сплава теплового эффекта, соответствующего совместной кристаллизации трех фаз (см. рис. 12, 13). Из состава точки проекции рассчитали соотношение концентраций компонентов $RbNO_3 : CsNO_3$ в четверной эвтектике.

Далее исследован разрез $a - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ с постоянным соотношением концентраций компонентов: $RbNO_3 : CsNO_3$ (рис. 12, 14). Определена проекция $\overline{E^{\square}}$ четверной эвтектики на двумерное сечение abc по отсутствию на кривой ДТА охлаждения данного состава термоэффекта, отвечающего совместной кристаллизации двух фаз; рассчи-

тано соотношение концентраций компонентов $RbNO_3 : CsNO_3 : NaF$ в четверной эвтектике.

Дальнейшее исследование системы заключалось в изучении невариантного разреза $NaNO_3 - \overline{E^{\square}} - E^{\square}$ (рис. 15) с постоянным соотношением концентраций трех компонентов: $RbNO_3 : CsNO_3 : NaF$.

На рис. 16 представлен интерфейс программы с кривой охлаждения состава, отвечающего четверной эвтектике стабильного тетраэдра $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$ четырехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Rb^+, Cs^+ \parallel F^-, NO_3^-$.

Состав четверной эвтектики – 2.0% NaF, 45.0% $NaNO_3$, 43.0% $RbNO_3$, 10.0% $CsNO_3$ с температурой плавления $149^{\circ}C$.

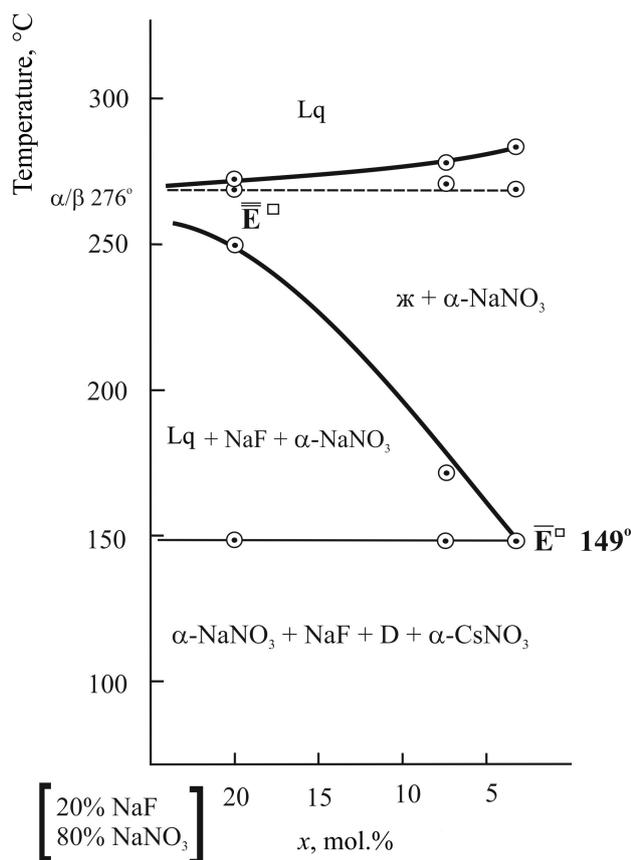


Рис. 14. $T-x$ диаграмма разреза $a - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ стабильного тетраэдра $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

Fig. 14. The $T-x$ diagram of the $a - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ section of the stable tetrahedron $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

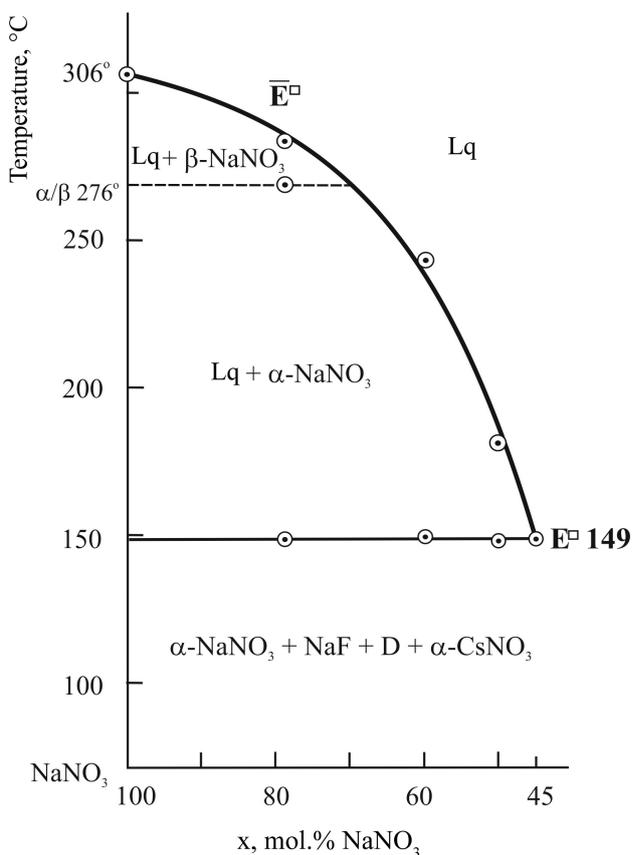


Рис. 15. Нонвариантный разрез стабильного тетраэдра $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

Fig. 15. The invariant cut of the stable tetrahedron $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

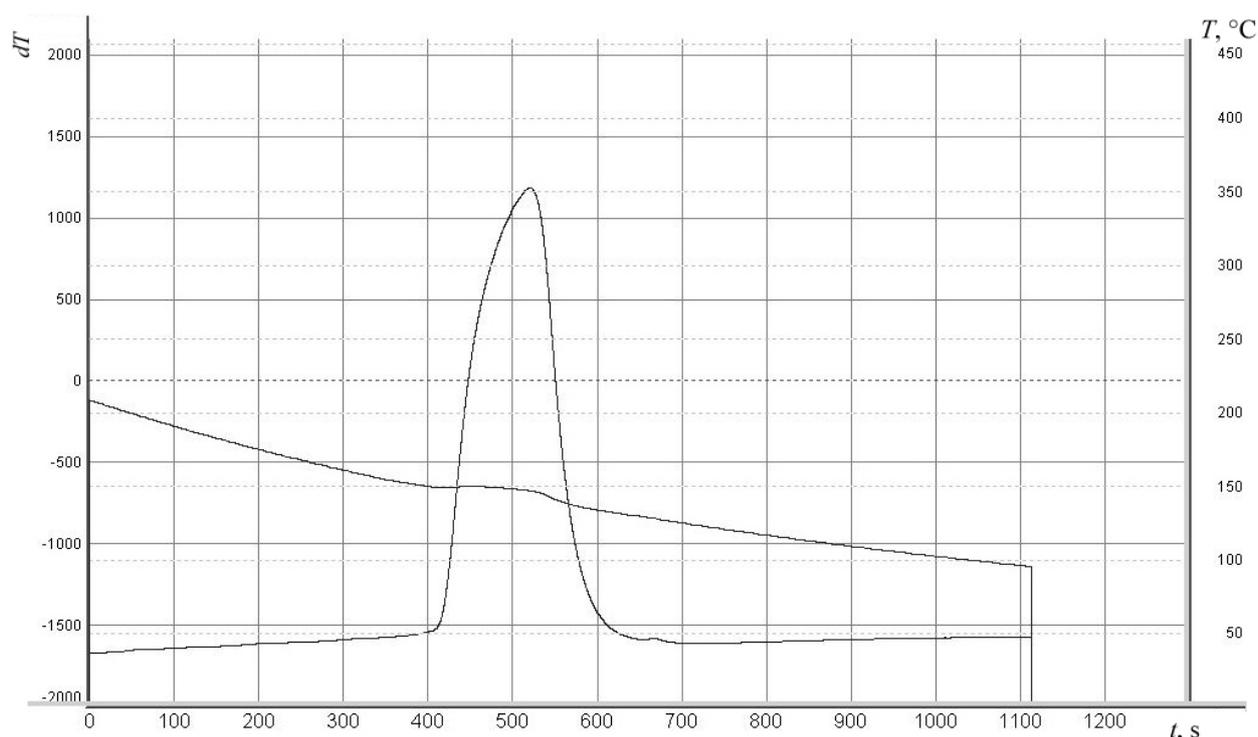


Рис. 16. Термограмма эвтектического состава стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$
 Fig. 16. The thermogram of the eutectic composition of the stable tetrahedron $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описано химическое взаимодействие в тройных взаимных системах, две из которых $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ и $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ относятся к необратимо-взаимному типу, а третья система $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ является обратимо-взаимной, и подтверждено результатами исследования фазовых равновесных состояний.

По результатам проделанного эксперимента в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ уточнили положение границ (верхней и нижней) температуры плавления состава эвтектической смеси (рис. 17).

Уравнение кривой, описывающее верхнюю границу по экспериментальным данным, имеет вид:

$$\frac{1}{t_{\text{пл}}} = 0.00071 - 3.4 \cdot 10^{-5} \cdot n^{1.5} + 0.00012 \cdot e^n.$$

Уравнение кривой, описывающее нижнюю границу по экспериментальным дан-

ным, имеет вид:

$$t_{\text{пл}} = 120.129 + 1.071 \cdot n^2 + \frac{185.331}{n^2}.$$

Сравнивая значения максимальной (180°C) и минимальной (140°C) температуры прогнозируемого диапазона по литературным данным со значением температуры, установленной экспериментально, необходимо отметить, что значение лежит в температурном диапазоне ближе к нижней границе (см. рис. 1, 17). Это указывает на хорошую сходимость данных прогноза температур плавления четырехкомпонентных эвтектик и возможность использования графика (нижней границы) для подбора составов смесей функционального назначения в качестве электролитов или теплоаккумулирующих материалов по заданным параметрам – температурам фазового перехода, числу компонентов и состава.

Из графика видно, что при увеличении числа компонентов систем от 1 до 4 происходит уменьшение температур плавления,

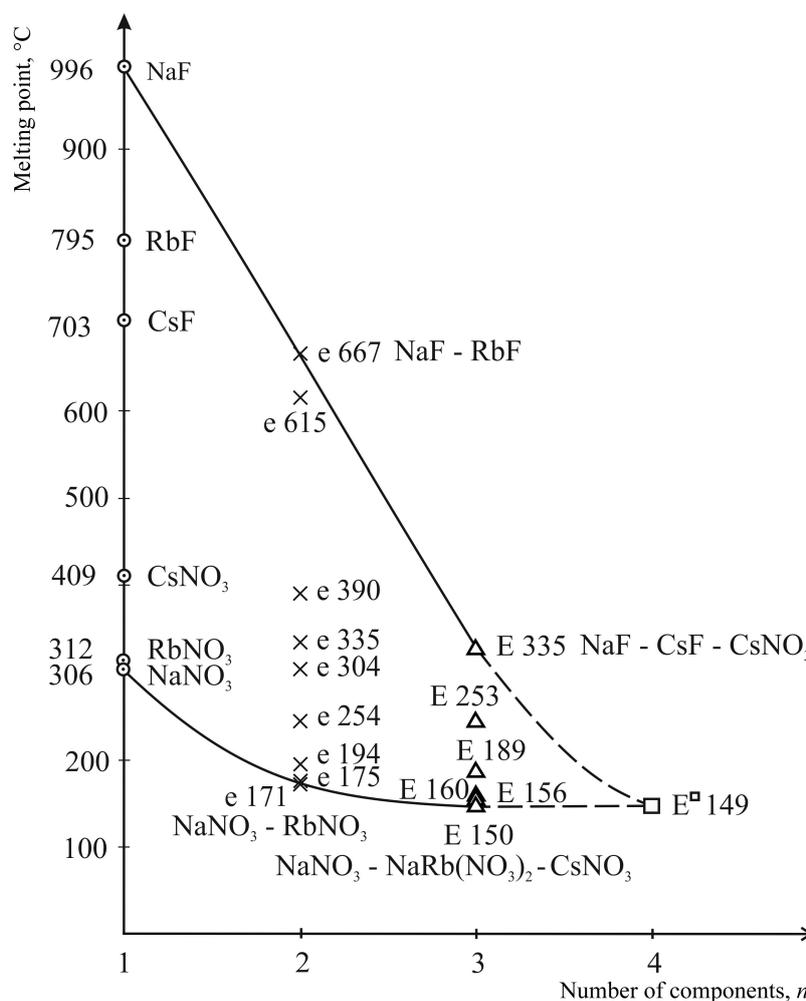


Рис. 17. Данные эксперимента по температурам плавления исходных компонентов, двойных и тройных эвтектик систем, являющихся элементами ограничения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 17. Experimental data on the melting temperatures of the initial components, the binary and ternary eutectics of the systems being the faceting elements of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

что согласуется с принципом нивелирования свойств: температуры плавления низкоплавких эвтектических составов при увеличении мерности системы стремятся к предельному значению, что хорошо иллюстрирует нижняя граница на графике прогноза.

Удельные энтальпии эвтектических составов определены при помощи сравнения с удельной энтальпией эталонных веществ [35]. В качестве эталонов были выбраны AgNO_3 с температурой плавления 210°C для E_2 ($t_{\text{пл}} = 189^\circ\text{C}$) и KNO_3 с температурой плавления 334°C для E_1 ($t_{\text{пл}} = 330^\circ\text{C}$) и 128°C (полиморфный переход ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)) для E_7 ($t_{\text{пл}} = 149^\circ\text{C}$). Был выполнен пересчет

мольной энтальпии плавления в удельную по формуле:

$$\Delta_m H_{\text{уд},i} = \frac{\Delta_m H_{\text{мол},i}}{M_i}, \quad (4)$$

где $\Delta_m H_{\text{уд},i}$ – удельная энтальпия плавления компонента, Дж/г; $\Delta_m H_{\text{мол},i}$ – мольная энтальпия плавления компонента, Дж/моль; M_i – молярная масса компонента, г/моль;

$$\begin{aligned} \Delta_m H_{\text{AgNO}_3} &= \frac{\Delta_m H_{\text{AgNO}_3, \text{ мол}}}{M_{\text{AgNO}_3}} = \\ &= \frac{12.13}{169.8} = 71.42 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{\text{KNO}_3} &= \frac{\Delta_m H_{\text{KNO}_3, \text{ мол}}}{M_{\text{KNO}_3}} = \\ &= \frac{9.80}{101.1} = 96.96 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}; \\ \Delta_m H_{\text{KNO}_3} &= \frac{\Delta_m H_{\text{KNO}_3, \text{ мол}}}{M_{\text{KNO}_3}} = \\ &= \frac{5.04}{101.1} = 48.82 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}.\end{aligned}$$

Расчет удельной энтальпии плавления состава проводили по формуле:

$$\Delta_m H_e = \Delta_m H_{\text{эт}} \cdot \frac{S_e}{S_{\text{эт}}} \cdot \frac{T_e}{T_{\text{эт}}}, \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}, \quad (5)$$

где $\Delta_m H_{\text{эт}}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу, Дж/г; S_e , $S_{\text{эт}}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие плавлению эвтектическому составу и фазовому переходу эталонного вещества соответственно; T_e , $T_{\text{эт}}$ – температуры плавления эвтектического состава и фазового перехода эталонного вещества соответственно, К,

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{E_2(189^\circ\text{C})} &= 71.42 \cdot \frac{2824610}{1819978.5} \cdot \frac{189}{210} = \\ &= 100 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{E_1(330^\circ\text{C})} &= 96.96 \cdot \frac{620068.3}{927992} \cdot \frac{330}{334.5} = \\ &= 64 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{E_7(149^\circ\text{C})} &= 49.82 \cdot \frac{3032133}{1082940} \cdot \frac{149}{128} = \\ &= 162 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}.\end{aligned}$$

ВЫВОДЫ

Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- на стабильные элементы позволило построить и подтвердить экспериментально древо фаз, которое включает стабильные тетраэдр и пентатоп, соединяющиеся стабильным треугольником. Использование конверсионного метода позволило описать химические взаимодействия в неизученном элементе ограничения – трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- и в четырехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- .

С учетом элементов ограничения четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- проведено аналитическое описание и построена графическая зависимость верхней и нижней границ температур плавления эвтектических сплавов от количества компонентов системы и получен температурный диапазон для стабильных тетраэдров.

Методом дифференциального термического анализа экспериментально изучены квазидвойная NaF-CsNO_3 , трехкомпонентная взаимная система Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- и стабильный тетраэдр $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- . Установлены температуры плавления, составы эвтектических смесей и удельные энтальпии плавления. Полученные низкотемпературные эвтектические смеси могут быть рекомендованы в качестве электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, теплоносителей, расплаво-растворителей неорганических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Искандаров К. И. Физико-химический анализ взаимодействия многокомпонентных систем из галогенидов и нитратов некоторых металлов в расплавах : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1990. 26 с.

2. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.

3. Расулов А. И. Фазовые равновесия, плотность и электропроводность в системе LiCl-NaCl

KCl-SrCl₂-Sr(NO₃)₂: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Махачкала, 2008. 22 с.

4. Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Губанова Т. В., Сухаренко М. А. Функциональные материалы : учеб. пособие : в 2 ч. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2015. Ч. 1. 387 с.

5. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наукова думка, 1988. 116 с.

6. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И., Гаркушин А. И., Баталов Н. Н. Электролиты для химических источников тока: формирование и исследование систем, составы и свойства // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15, № 4. С. 180–195. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-4-180-195>

7. Yaxuan Xiong, Zhenyu Wang, Peng Xu, Chen Hongbing, Yuting Wu. Experimental investigation into the thermos-physical properties by dispersing nanoparticles to the nitrates // Energy Procedia. 2019. Vol. 158. P. 5551–5556. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.588>

8. Qing-Guo Zhao, Chun-Xu Hu, Su-Jie Liu, Hang Guob. The thermal conductivity of molten NaNO₃, KNO₃ and their mixtures // Energy Procedia. 2017. Vol. 143. P. 774–779. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.761>

9. Peng Xu, Xiaoyu Guo, Yaxuan Xiong, Yuting Wu, Chongfang Ma. The effect of added magnesium nitrate on the thermophysical property of sodium nitrate // Energy Procedia. 2019. Vol. 158. P. 547–552. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.150>

10. Gimenez P., Fereres S. Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salts // Energy Procedia. 2015. Vol. 69. P. 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.075>

11. Ortega-Fernández I., Grosu Y., Ociob A., Arias P. L., Rodríguez-Asequinolaza J., Faik A. New insights into the corrosion mechanism between molten nitrate salts and ceramic materials for packed bed thermocline systems: A case study for steel slag and Solar salt // Solar Energy. 2018. Vol. 173. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.040>

12. Federsel K., Wortmann J., Ladenberger M. High-temperature and Corrosion Behavior of Nitrate Nitrite Molten Salt Mixtures Regarding their Application in Concentrating Solar Power Plants // Energy Procedia. 2015. Vol. 69. P. 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.071>

13. Пат. 2489777 РФ, МПК6 H01M 6 / 20. Расплаваемый электролит для химического источника тока / Гаркушин И. К., Мальцева А. В., Губанова Т. В., Мощенский Ю. В. № 2012101734/07 ; Заявл. 18.01.2012 ; Опубли. 10.08.2013, Бюл. № 22.

14. Пат. 2489776 РФ, МПК6 H01M 6/20. Электролит для химического источника тока / Гаркушин И. К., Мальцева А. В., Губанова Т. В., Колядо А. В. № 201150158/07 ; Заявл. 09.12.2011 ; Опубли. 10.08.2013, Бюл. № 22.

15. Huiqin Yin, Shuang Wu, Xueliang Wang, Long Yan, Wenguan Liu. Thermodynamic description for the NaF-KF-RbF-ZnF₂ system // Journal of Fluorine Chemistry. 2019. Vol. 217. P. 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.09.008>

16. Holcomb D. E., Cetiner S. M. An Overview of Liquid-Fluoride-Salt Heat Transport Systems // Oak Ridge National Laboratory. September 2010. Publ. Oak Ridge, Tennessee, UT-BATTELLE, LLC. 87 p.

17. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. 10, ч. 1. 254 с.

18. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. 10, ч. 2. 444 с.

19. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник : в 2 ч. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой, Н. А. Васиной. М. : Metallurgia, 1977. Ч. 2. 304 с.

20. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник : в 2 ч. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой, Н. А. Васиной. М. : Metallurgia, 1977. Ч. 1. 416 с.

21. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Мальцева А. В. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов и нитратов s-элементов. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2016. 108 с.

22. Диаграммы плавкости солевых систем : справочник : в 6 ч. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. Ч. 5. 392 с.

23. Диогенов Г. Г., Кириллова В. Ф. Система Na, Rb||F, NO₃. Деп. в ВИНТИ, № 757 хп-85 деп. М., 1985. 155 с.

24. Диогенов Г. Г., Кириллова В. Ф. Системы K, Rb||F, NO₃ и Rb, Cs||F, NO₃ // Журн. неорг. химии. 1961. Т. 28, вып. 9. С. 2384–2388.

25. Гаркушин И. К., Фролов Е. И., Губанова Т. В. Поиск оптимальных солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов по двум параметрам // Электрохимическая энергетика. 2011. Т. 11, № 2. С. 93–102.

26. Сорокина Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. Поиск солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов на основе пятикомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, VO₃, MoO₄ // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12, № 3. С. 129–138.

27. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И., Дворянова Е. М., Истомова М. А., Гаркушин А. И. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 374–391. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120095>

28. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. М. : Мир, 1978. 526 с.

29. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. 349 p.

30. Михалкина О. В., Губанова Т.В. Поиск низкоплавких составов в тройной взаимной системе из фторидов и нитратов натрия и цезия // XXI Всерос. конф. молодых ученых-химиков (с междунар. участием) : тез. докл. Нижний Новгород : Изд-во ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2018. С. 418.

31. Бергман А. Г., Бухалова Г. А. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228–249.

32. Краева А. Г., Давыдова Л. С., Первикова В. Н., Посытайко В. И., Алексеева В. А. Метод разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов и ЭВМ // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 202, № 4. С. 850–853.

33. Оре О. Теория графов. М. : Наука, 1980. 336 с.

34. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : Самар. гос. техн. ун-т ; СамВен, 1997. 308 с.

35. Гаркушин И. К., Мощенский Ю. В., Фролов Е. И., Егунов В. П. Термический анализ и калориметрия. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 457 с.

REFERENCES

1. Iskandarov K. I. *Fiziko-khimicheskii analiz vzaimodeistviia mnogokomponentnykh sistem iz galogenidov i nitratov nekotorykh metallov v rasplavakh* [Physico-chemical analysis of the interaction of multi-component systems of halides and nitrates of some metals in melts]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.). Tashkent, 1990. 26 p. (in Russian).

2. *Khimicheskie istochniki toka: spravochnik. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina* [Korovin N. V., Skundin A. M., eds. Chemical current sources: handbook]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

3. Rasulov A. I. *Fazovye ravnovesiia, plotnost' i elektroprovodnost' v sisteme LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂-Sr(NO₃)₂* [Phase equilibria, density and electrical conductivity in the LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂-Sr(NO₃)₂]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.). Makhachkala, 2008. 22 p. (in Russian).

4. Garkushin I. K., Dvorianova E. M., Gubanova T. V., Sukharenko M. A. *Funktsional'nye materialy: ucheb. posobie: v 2 chastyakh* [Functional materials: Textbook]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2015, pt. 1, 387 p. (in Russian).

5. Delimarskii Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaia khimiia ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ion melts]. Kiev, Naukova dumka, 1988. 116 p. (in Russian).

6. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Frolov E. I., Garkushin A. I., Batalov N. N. Electrolytes for chemical current sources: Formation and research of systems, compositions and properties. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 180–195 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-4-180-195>

7. Yaxuan Xionga, Zhenyu Wang, Peng Xu, Chen Hongbing, Yuting Wu. Experimental investigation into the thermos-physical properties by dispersing nanoparticles to the nitrates. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158,

pp. 5551–5556. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.588>

8. Qing-Guo Zhao, Chun-Xu Hu, Su-Jie Liu, Hang Guob. The thermal conductivity of molten NaNO₃, KNO₃ and their mixtures. *Energy Procedia*, 2017, vol. 143, pp. 774–779. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.761>

9. Peng Xu, Xiaoyu Guo, Yaxuan Xiong, Yuting Wu, Chongfang Ma. The effect of added magnesium nitrate on the thermophysical property of sodium nitrate. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158, pp. 547–552. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.150>

10. Gimenez P., Fereres S. Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salts. *Energy Procedia*, 2015, vol. 69, pp. 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.075>

11. Ortega-Fernández I., Grosu Y., Ociob A., Arisb P. L., Rodríguez-Aseguinolaza J., Faik A. New insights into the corrosion mechanism between molten nitrate salts and ceramic materials for packed bed thermocline systems: A case study for steel slag and Solar salt. *Solar Energy*, 2018, vol. 173, pp. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.040>

12. Federsel K., Wortmann J., Ladenberger M. High-temperature and Corrosion Behavior of Nitrate Nitrite Molten Salt Mixtures Regarding their Application in Concentrating Solar Power Plants. *Energy Procedia*, 2015, vol. 69, pp. 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.071>

13. Garkushin I. K., Mal'tseva A. V., Gubanova T. V., Moshchenskii Yu. V. *Rasplavljaemyi elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka* [Melted electrolyte for chemical current source]. Pat. 2489777 RF, MPK6 N01M 6/20, application of January 18, 2012 (in Russian).

14. Garkushin I. K., Mal'tseva A. V., Gubanova T. V., Koliado A. V. *Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka* [Electrolyte for chemical current source].

Pat. 2489776 RF, MPK6 N01M 6/20, application of December 09, 2011 (in Russian).

15. Huiqin Yin, Shuang Wu, Xueliang Wang, Long Yan, Wenguan Liu. Thermodynamic description for the NaF-KF-RbF-ZnF₂ system. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, vol. 217, pp. 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.09.008>

16. Holcomb D. E., Cetiner S. M. An Overview of Liquid-Fluoride-Salt Heat Transport Systems // OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. September 2010. Publ. Oak Ridge, Tennessee, UT-BATTELLE, LLC. 87 p.

17. *Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik. Pod red. V. P. Glushko* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances: handbook]. Moscow, VINITI Publ., 1981, iss. 10, part 1. 254 p. (in Russian).

18. *Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik. Pod red. V. P. Glushko* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances: handbook]. Moscow, VINITI Publ., 1981, iss. 10, part 2. 444 p. (in Russian).

19. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: spravochnik: v 2 chastyakh. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoi, N. A. Vasinoi. Ch. 2* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., Vasina N. A., eds. Melting diagrams of salt systems: handbook]. Moscow, Metallurgy, 1977, part 2. 304 p. (in Russian).

20. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: spravochnik: v 2 chastyakh. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoi, N. A. Vasinoi. Ch. 1* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., Vasina N. A., eds. Melting diagrams of salt systems: handbook]. Moscow, Metallurgy, 1977, part 1. 416 p. (in Russian).

21. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Maltseva A. V. *Fiziko-khimicheskoe vzaimodeistvie v sistemakh iz galogenidov i nitratov s-elementov* [Physicochemical interaction in systems of halides and nitrates of s-elements]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2016. 108 p. (in Russian).

22. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: spravochnik: v 6 chastyakh. Pod red. V. I. Posypayko, E. A. Alekseevoi. Ch. 5* [Posypayko V. I., Alekseeva E. A., eds. Melting diagrams of salt systems: handbook]. Moscow, Khimia, 1977, part 5. 392 p. (in Russian).

23. Diogenov G. G., Kirillova V. F. *Sistema Na, Rb||F, NO₃* [System Na, Rb||F, NO₃]. Dep. v VINITI, no. 757 hp-85 dep. Moscow, 1985. 155 p. (in Russian).

24. Diogenov G. G., Kirillova V. F. *Sistemy K, Rb||F, NO₃ i Rb, Cs||F, NO₃* [Systems K, Rb||F, NO₃ and Rb, Cs||F, NO₃]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1961, vol. 28, no. 9, pp. 2384–2388 (in Russian).

25. Garkushin I. K., Frolov E. I., Gubanova T. V. Search for optimal salt compositions of electrolytes for

chemical current sources and heat storage materials by two parameters *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 2, pp. 93–102 (in Russian).

26. Sorokina E. I., Garkushin I. K., Gubanova T. V. Search for salt compositions of electrolytes for chemical current sources and heat storage materials based on a five-component mutual system Li, K||F, Cl, VO₃, MoO₄. *Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 129–138 (in Russian).

27. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Frolov E. I., Dvoryanova E. M., Istomova M. A., Garkushin A. I. Functional materials based on multicomponent salt systems. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2015, vol. 60, no. 3, pp. 374–391 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120095>

28. Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza. Pod red. V. A. Stepanova, V. A. Bershteina* [Stepanov V. A., Bershtein V. A., eds. Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir, 1978. 526 p. (in Russian).

29. Wagner M. *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*. Hanser Publications, 2018. 349 p.

30. Mikhalkina O. V., Gubanov T. V. Search for low-melting compounds in a triple mutual system of fluorides and nitrates of sodium and caesium. *XXI Vserossiskay konferentsiy molodykh uchenykh khimikov (s mezhdunarodnym uchastiem): tez. dokl.* [XXI All-Russian Conference of Young Scientists and Chemists (with international participation): abstracts of reports]. Nizhny Novgorod, 2018. 418 p. (in Russian).

31. Bergman A. G., Bukhalova G. A. Thermodynamic relationships in triple mutual systems with complexation. *Izvestiy sektora fiziko-khimicheskogo analiza* [News of the Sector of Physical and Chemical Analysis], 1952, vol. 21, pp. 228–249 (in Russian).

32. Kraeva A. G., Davydova L. S., Pervikova V. N., Posypayko V. I., Alekseeva V. A. Method of partitioning (triangulation) diagrams of the composition of multicomponent mutual systems with complex connections using graph theory and computers. *Doklady AN SSSR. Seriya Khimiia* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry series], 1972, vol. 202, no. 4, pp. 850–853 (in Russian).

33. Ore O. *Teoriya grafov* [Theory of Graph]. Moscow, Nauka, 1980. 336 p. (in Russian).

34. Trunin A. S. *Kompleksnaya metodologiya issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Complex methodology of multicomponent systems research]. Samara, Samara State Technical University Publ., SamVen Publ., 1997. 308 p. (in Russian).

35. Garkushin I. K., Moshenskiy Yu. V., Frolov E. I., Egunov V. P. *Termicheskii analiz i kalorimetriya* [Thermal analysis and calorimetry]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2013. 457 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 14.08.2023; одобрена после рецензирования 25.08.2023; принята к публикации 04.12.2023
The article was submitted 14.08.2023; approved after reviewing 25.08.2023; accepted for publication 04.12.2023