

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 103–112

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 103–112

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-103-112>, EDN: AICCCQ

Научная статья

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ НИЗКОПЛАВКИХ СМЕСЕЙ В СТАБИЛЬНОМ ТРЕУГОЛЬНИКЕ LiF-NaF-KCl ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$

А. В. Бурчаков[✉], У. А. Емельянова, И. К. Гаркушин, Е. М. Дворянова, А. А. Финогенов

*Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244*

Бурчаков Александр Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», avburchakov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3202-3405>

Емельянова Ульяна Александровна, аспирант кафедры «Общая и неорганическая химия», uliana_sergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6137-249X>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия», gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Дворянова Екатерина Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», dvoryanova_kat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4370-0990>

Финогенов Антон Александрович, аспирант, ассистент кафедры «Общая и неорганическая химия», tonyfriman@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8356-9347>

Аннотация. Галогениды щелочных металлов находят применение в качестве теплоаккумулирующих материалов, электролитов для химических источников тока, растворителей неорганических веществ. Построена 3D модель фазовых равновесных состояний квазитройной системы LiF-NaF-KCl, являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$, с применением программ трехмерной векторной графики. На основе 3D модели впервые построены политермические, изотермические разрезы и политерма кристаллизации фаз. Стабильный характер треугольника LiF-NaF-KCl подтвержден термодинамическим расчетом для нескольких температур взаимодействия смесей веществ, входящих в нестабильный треугольник LiCl-NaF-KF. Политерма кристаллизации позволяет выбрать составы смесей в диапазоне температур 590–650 и 590–700°C для практического использования в качестве расплавляемых электролитов среднетемпературных химических источников тока.

Ключевые слова: электролит плавкости, галогениды щелочных металлов, 3D модель, фазовый комплекс, квазитройная система, политермический разрез, изотермический разрез, политерма кристаллизации фаз

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Для цитирования: Бурчаков А. В., Емельянова У. А., Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Финогенов А. А. Моделирование фазового комплекса и экспериментальное выявление составов электролитных низкоплавких смесей в стабильном треугольнике LiF-NaF-KCl четырехкомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$ // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 103–112. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-103-112>, EDN: AICCCQ

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

Article

Phase complex modeling and experimental identification of the compositions of low-melting electrolyte mixtures in the stable triangle LiF-NaF-KCl of the quaternary reciprocal system $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$

A. V. Burchakov[✉], U. A. Emelyanova, I. K. Garkushin, E. M. Dvoryanova, A. A. Finogenov

Samara State Technical University
building no. 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Alexander V. Burchakov, av-burchakov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3202-3405>

Ulyana A. Emelyanova, uliana_sergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6137-249X>

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

Ekaterina M. Dvoryanova, dvoryanova_kat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4370-0990>

Anton A. Finogenov, tonyfriman@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8356-9347>

Abstract. Alkali metal halides are used as heat-storing materials, electrolytes for chemical power sources and solvents for inorganic substances. Using three-dimensional vector graphics software, a 3D model of the phase equilibrium states of the quasi-ternary system LiF-NaF-KCl, which is a stable triangle of the four-component reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$, was constructed. Based on the 3D model, the polythermal and isothermal sections and the polytherm of crystallization of the phases were constructed for the first time. The stable nature of the LiF-NaF-KCl triangle is confirmed by thermodynamic calculations for several temperatures of interaction of mixtures of the substances being a part of the unstable LiCl-NaF-KF triangle. The crystallization polytherm allows us to select mixture compositions in the temperature range from 590 to 650 and from 590 to 700°C for practical use as molten electrolytes for mid-temperature chemical current sources.

Keywords: fusibility electrolyte, alkali metal halides, 3D model, phase complex, quasi-ternary system, polythermal section, isothermal section, phase crystallization polytherm

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University.

For citation: Burchakov A. V., Emelyanova U. A., Garkushin I. K., Dvoryanova E. M., Finogenov A. A. Phase complex modeling and experimental identification of the compositions of low-melting electrolyte mixtures in the stable triangle LiF-NaF-KCl of the quaternary reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 103–112 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-103-112>, EDN: AICCCQ

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

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия и калия в качестве теплоаккумулирующих материалов [1–8], электролитов для химических источников тока [9–13]. Возрождается интерес к реакторам с расплавами солей, в которых используются хлоридные и фторидные эвтектики [14–16]. В этих работах приведены и другие области применения смесей солей как в расплавленном, так и твердом состояниях. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и химических процессов, протекающих в них [17–26]. Применяемые солевые смеси галогенидов включают два или три компо-

нента. Это связано со сложностью исследования систем с числом компонентов четыре и более. Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные о фазовых равновесиях с участием указанных солей [27].

Целью настоящей работы является построение 3D модели фазового комплекса системы LiF-NaF-KCl, описание и исследование химического взаимодействия, выявление области концентраций низкоплавкой смеси для возможного практического применения в качестве электролитов химических источников тока и расплавов-растворителей неорганических веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе [28] предлагается методика построения фазового комплекса трехкомпо-

нентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. В качестве расчетной программы служит МО Excel в качестве графической программы – редактор трехмерной векторной графики, программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D [29,30]. (Лицензионное соглашение Самарского государственного технического университета на использование программного комплекса автоматизированных систем, разработанного ЗАО «АСКОН» К-09-000285).

3D моделирование фазового комплекса квазитройной системы LiF-NaF-KCl. Квазитройная система LiF-NaF-KCl является стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F, Cl$ и исследована в работе [31]. Призма составов приведена на рис. 1. Используя данные по двойной (LiF-NaF) и квазидвойным (LiF-KCl, NaF-KCl) системам, построили 3D-модель системы LiF-NaF-KCl (рис. 2). На модели отражены три поверхности кристаллизации LiF, NaF (ограниченный

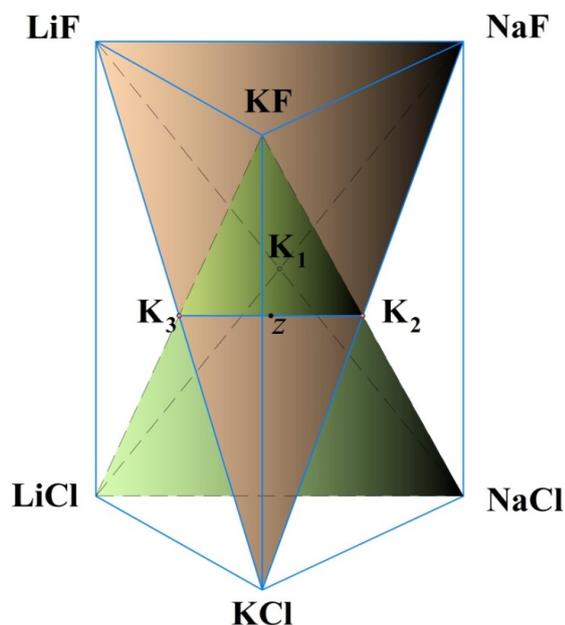


Рис. 1. Расположение линий конверсии в призме составов системы $Li^+, Na^+, K^+ || F, Cl$

Fig. 1. The location of conversion lines in the prism of the compositions of the system $Li^+, Na^+, K^+ || F, Cl$

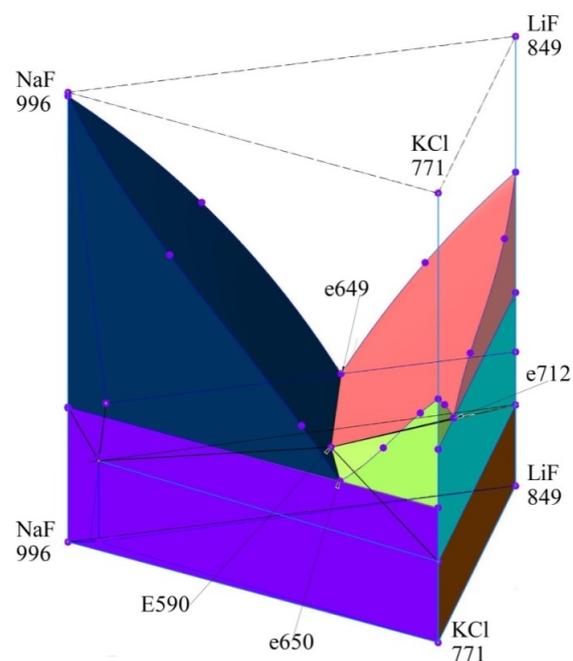


Рис. 2. Компьютерная 3D модель квазитройной системы LiF-NaF-KCl

Fig. 2. The 3D computer model of the quasi-ternary system LiF-NaF-KCl

твердый раствор – ОТР) и KCl, которые пересекаются по трем моновариантным кривым, сходящимся в тройной эвтектике E 590.

Приведенная модель позволяет построить политермические и изотермические разрезы. На рис. 3, а приведена T - x -диаграмма разреза MN (M – 30 мол.% LiF + 70 мол.% KCl; N – 30 мол.% LiF + 70 мол.% NaF), параллельного стороне KCl-NaF треугольника составов. На рис. 3, б представлена T - x -диаграмма разреза K_3R (K_3 – 50 мол.% LiF + 50 мол.% KCl; R – 50 мол.% LiF + 50 мол.% NaF), также параллельного стороне KCl-NaF треугольника составов. На рис. 3, в изображен изотермический разрез при температуре 620°C. На рис. 3, г приведена политерма кристаллизации, построенная из 3D модели квазитройной системы LiF-NaF-KCl.

Химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы. Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций

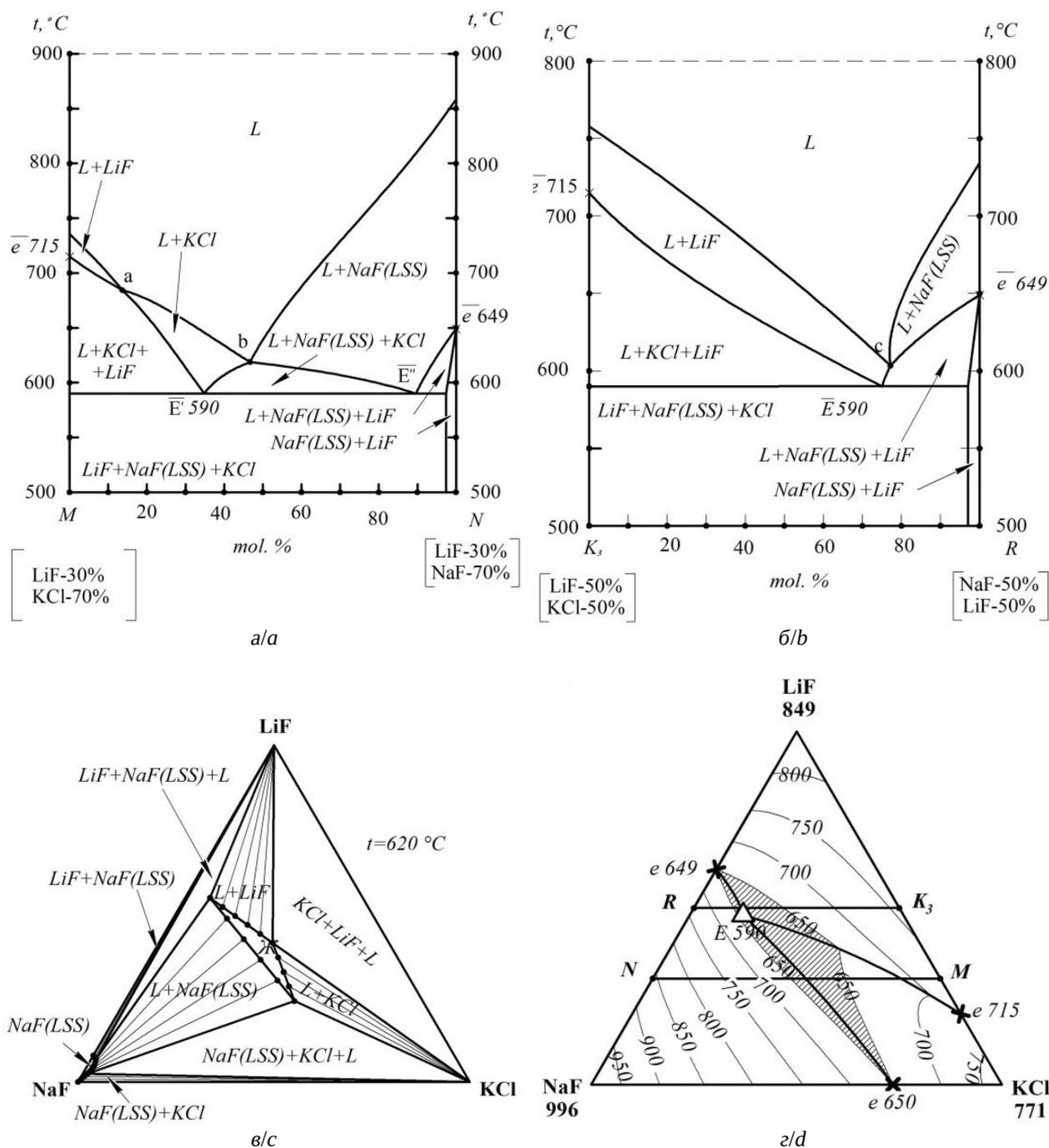


Рис. 3. Результаты анализа 3D модели фазового комплекса системы LiF-NaF-KCl: а и б – $T-x$ -диаграммы политермических разрезов MN и K_3R ; в – изотермический разрез при температуре 620°C; з – политерма кристаллизации квазитройной системы

Fig. 3. The results of the analysis of the 3D model of the phase complex of the LiF-NaF-KCl system: a and b – $T-x$ diagrams of the polythermal sections MN and K_3R ; c – the isothermal section at the temperature of 620°C; d – the polytherm of crystallization of a quasi-ternary system

обмена в смеси, отвечающей центральной точке z линии конверсии $K_2 - K_3$ (см. рис. 1) [32–38] для температур 298, 400, 600, 800

и 1000 К (табл. 1), показал незначительные отклонения в определении направления реакций обмена при указанных температурах.

Таблица 1 / Table 1

Энтальпии и энергии Гиббса, отвечающие смеси z центральной точки линии конверсии $K_2 - K_3$ системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$

Enthalpies and Gibbs energies corresponding to the mixture z of the central point of the $K_2 - K_3$ conversion line of the $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ system

| Центральная точка линии конверсии | Реакция | Температура, К | Энтальпия реакции, $-\Delta_r H$, кДж | Энергия Гиббса, $-\Delta G_r$, кДж |
|-----------------------------------|--|----------------|--|-------------------------------------|
| т. z ($K_2 - K_3$) | $\text{NaCl} + \text{LiCl} + 2\text{KF} = \text{LiF} + \text{NaF} + 2\text{KCl}$ | 298 | 108.658 | 104.908 |
| | | 400 | 109.560 | 103.992 |
| | | 600 | 110.294 | 101.033 |
| | | 800 | 110.617 | 100.025 |
| | | 1000 | 130.684 | 92.054 |

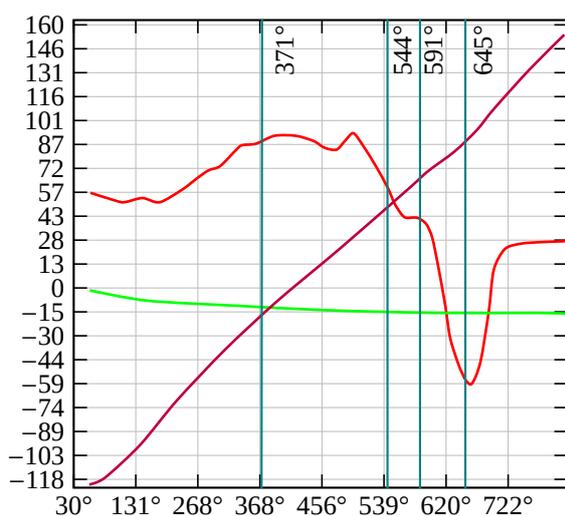
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методом термогравиметрического анализа на установке Дериватограф Q-1500 D (МОМ, Венгрия). Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла

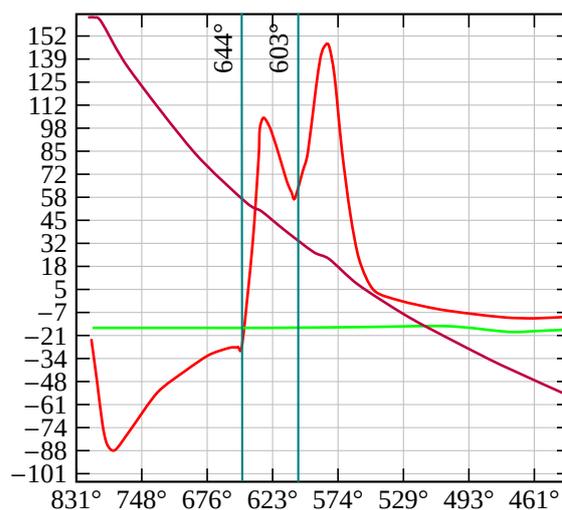
15 К/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации чда. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$, при точности взвешивания составов 0.1% на электронных весах Adventurer Ohaus RV 214 (Ohaus, США). Рентгенофазовый анализ образцов осуществлен на дифрактометре ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) [39]. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматизация осуществлялась с использованием β -никелевого фильтра ($I = 15 \text{ mA}$, $U = 30 \text{ kV}$).

Взаимодействие из порошков, отвечающих смеси центральной точке линии конверсии $K_2 - K_3$ системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$. Для подтверждения стабильности треугольника LiF-NaF-KCl (система $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$) (см. рис. 1) исследовано взаимодействие порошкообразной гомогенизированной смеси 50% $\text{KF} + 25\% \text{LiCl} + 25\% \text{NaCl}$ (см. рис. 1, т. z , линия конверсии $K_2 - K_3$).

Кривая нагрева смеси (мол.%) 50% $\text{KF} + 25\% \text{LiCl} + 25\% \text{NaCl}$ (рис. 4, а) содержит несколько термоэффектов – не слишком выразительный экзоэффект при 371°C ,



а/а



б/б

Рис. 4. Дериватограмма для смеси порошков 50 мол.% $\text{KF} + 25$ мол.% $\text{LiCl} + 25$ мол. NaCl : а – при нагревании; б – при охлаждении после расплавления (цвет онлайн)

Fig. 4. Derivatogram for the mixture of powders of 50 mol.% $\text{KF} + 25$ mol. $\text{LiCl} + 25$ mol% NaCl : а – when heated; б – when cooling after being molten (color online)

эндоэффект при 544°C и эндоэффект при 596°C, заканчивающийся при 645°C. На кривой охлаждения (рис. 4, б) фиксируются два экзоэффекта при температурах 644 и 603°C. О завершении реакции обмена свидетельствует рентгенограмма продуктов реакции, на которой отмечаются рефлексы, отвечающие фазам LiF + KCl + NaF(ОТР) (рис. 5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

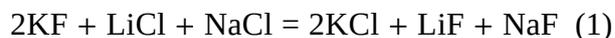
Политермический разрез NM (см. рис. 3, а) пересекает три поверхности кристаллизации компонентов LiF, KCl и NaF(ОТР). *Tx*-диаграмма разреза представлена однофазным полем жидкой фазы выше ликвидуса, ветви кривых кристаллизации LiF и KCl пересекаются в точке а, KCl и NaF(ОТР) – в точке б. На диаграмме отмечены четыре двухфазных поля (Ж + LiF, Ж + KCl, Ж + NaF(ОТР), LiF + NaF(ОТР)) и четыре трехфазных поля (Ж + LiF + KCl, Ж + KCl + NaF(ОТР), Ж + LiF + NaF(ОТР), LiF + KCl + NaF(ОТР)). На разрезе отражается тройная эвтектика двумя проекциями \bar{E}' и \bar{E}'' из полюсов кристаллизации KCl и NaF(ОТР). В правом углу *Tx*-диаграммы отмечена узкая двухфазная область NaF(ОТР) + LiF.

Политермический разрез RK₃ (см. рис. 3, б) отображает в ликвидусе ветви кристаллизации LiF и NaF(ОТР), пересекающиеся в точке в, к которой также подходит кривая вторичной кристаллизации NaF(ОТР) и LiF. Ветви вторичной кристаллизации пересекаются в точке Е 590, являющейся проекцией тройной эвтектики на плоскость разреза K_3K_2 (линия конверсии K_2K_3).

На изотермическом разрезе при 620°C (см. рис. 3, в) приведены два однофазных поля – Ж и NaF(ОТР), пять двухфазных полей – LiF + NaF(ОТР), Ж + LiF, Ж + KCl, Ж + NaF(ОТР), NaF(ОТР) + KCl, три трехфазных поля – Ж + LiF + NaF(ОТР), Ж + LiF + KCl, Ж + KCl + NaF(ОТР).

3D модель позволила построить политерму кристаллизации (см. рис. 3, г), проекция которой на плоскость треугольника составов представлена тремя полями – LiF, KCl и NaF(ОТР). На ней выделена область концентраций низкоплавких смесей с температурами плавления 590–650°C.

На кривой нагревания смеси z (см. рис. 4, а) началу экзотермической реакции



отвечает экзоэффект при 371°C. Эндоэффект при 544°C соответствует температу-

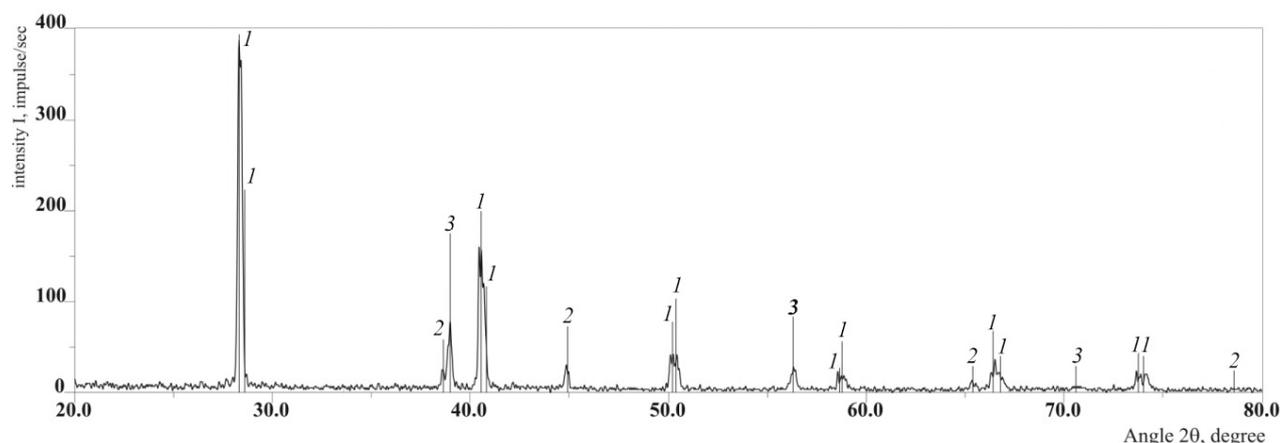


Рис. 5. Рентгенограмма образца состава 50 мол.% KF + 25 мол.% LiCl + 25 мол.% NaCl после реакции: 1 – KCl PDF 00-004-0587; 2 – LiF PDF 01-071-3743; 3 – NaF (ОТР) PDF 01-071-4682)

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of a sample having the composition of 50 mol%. KF + 25% mol. LiCl + NaCl 25% after reaction (1 – KCl PDF 00-004-0587; 2 – LiF PDF 01-071-3743; 3 – NaF (LSS) PDF 01-071-4682)

ре плавления четверной эвтектики в тетраэдре KCl-LiF-NaF-KF [31]. Окончательному плавлению смеси отвечает эндоэффект, начинающийся при 591°C и заканчивающийся при 645°C. Экзоэффект на кривой охлаждения при 644°C отвечает кристаллизации KCl(ОТР) (первичной кристаллизации) (рис. 4, б). Путь кристаллизации изображен на рис. 6. Второй термоэффект при 603°C накладывается на эвтектический экзоэффект при

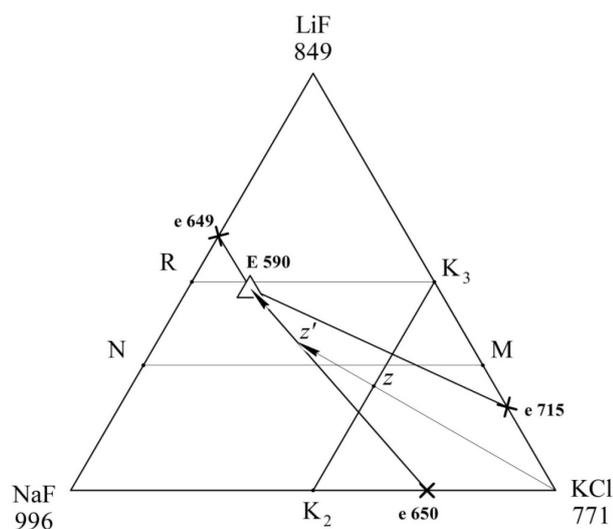


Рис. 6. Схема кристаллизации смеси z на линии конверсии $K_2 - K_3$ в стабильном треугольнике LiF-NaF-KCl

Fig. 6. The scheme of crystallization of the mixture z on the $K_2 - K_3$ conversion line in the stable triangle LiF-NaF-KCl

590°C, что видно из схемы кристаллизации (рис. 6). Фазы стабильного треугольника подтверждены данными РФА (см. рис. 5) смеси z (линия $K_2 - K_3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В редакторе трехмерной векторной графики КОМПАС-3D построена трехмерная модель стабильного треугольника LiF-NaF-KCl, из которой получены два политермических разреза и изотермический разрез при 62°C. Данные разрезов позволили установить последовательность кристаллизующихся фаз и соотношение фаз. Впервые построена политерма кристаллизации стабильного треугольника LiF-NaF-KCl.

2. Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса реакций для смеси в центральной точке z линии конверсии $K_2 - K_3$ четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, Na⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻. Показано, что необратимый характер взаимодействия сохраняется для стандартной температуры 298 К и температур 400, 600, 800 и 1000 К.

3. Выделена область концентраций низкотемпературных смесей на политерме с температурами плавления 590–650°C. Составы смесей в указанных концентрационных областях могут быть использованы в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошников С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.

2. Чернеева Л. И., Родионова Е. К., Мартынова Н. М. Энтальпия плавления солевых эвтектик. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1980. № 3 (23). 56 с. (Серия: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ).

3. Ma L., Zhang C., Wu Yu., Lu Y. Comparative review of different influence factors on molten salt corrosion characteristics for thermal energy storage // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. Vol. 235. Article number 111485. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>

4. Caraballo A., Galán-Casado S., Caballero Á., Serena S. Molten Salts for Sensible Thermal Energy

Storage: A Review and an Energy Performance Analysis // Energies. 2021. Vol. 14. Article number 1197. 15 p. <https://doi.org/10.3390/en14041197>

5. Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A. Molten Salt Storage for Power Generation // Chemie Ingenieur Technic. 2021. Vol. 93, № 4. P. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>

6. Yuan K., Shi J., Aftab W., Qin M., Usman A., Zhou F., Lv Y., Gao S., Zou R. Engineering the thermal conductivity of functional phase-change materials for heat energy conversion, storage, and utilization // Advanced Functional Materials. 2020. Vol. 30. Article number 1904228. 31 pp. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>

7. Бабаев Б. Д. Высокотемпературные фазопереходные теплоаккумулирующие материалы на ос-

нове системы Li,Na,Ca,Ba||F,MoO₄ и их свойства // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 4. С. 568.

8. Вердиева З. Н., Вердиев Н. Н., Мусаева П. А., Сириева Я. Н. Тепловое аккумулирование на базе эвтектик солевых систем из галогенидов и сульфатов щелочноземельных металлов // Химическая термодинамика и кинетика : сб. материалов XI Междунар. науч. конф. Великий Новгород : Изд-во Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51.

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

10. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.

11. Баталов Н. Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // XI Междунар. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов : тез. докл. : в 2 т. Екатеринбург, УрО РАН, 1998. Т. 1. С. 3–4.

12. Masset P., Guidotti R. A. Review Thermal activated (thermal) battery technology. Part. II. Molten salt electrolytes // J. Power Sources. 2007. Vol. 164. P. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>

13. Khokhlov V. A. On the Classification of Molten Salt Electrolytes // Russian Metallurgy (Metally). 2010. Vol. 2010, № 2. P. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>

14. Блинкин В. Л., Новиков В. Н. Жидкосолевые ядерные реакторы. М. : Атомиздат, 1978. 111 с.

15. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наукова думка, 1988. 192 с.

16. Бабинов Л. Г., Баранов М. В., Бекетов А. Р., Васин Б. Д., Волкович В. А., Десятник В. Н., Казанцев Г. Н., Катышев С. Ф., Распопин С. П., Скуба О. В., Трифонов И. И., Трифонов К. И. Катышев Сергей Филиппович. Патент № 2577756 РФ, МПК G21C 3/42. Топливо энергетического реактора на быстрых нейтронах с активной зоной в виде солевого расплава для конверсии тория-232 в уран-233: № 2011152408/07 ; Заявл. 21.12.11 ; Опубл. 20.03.16 ; Бюль. № 8. 3 с.

17. Трифонов К. И., Заботин И. Ф., Катышев С. Ф., Никифоров А. Ф. Электропроводность расплавов смесей трихлорида гадолиния с хлоридами натрия и калия // Расплавы. 2017. № 6. С. 512–515.

18. Trifonov K. I., Zobotin I. F., Krotov V. E., Nikiforov A. F. Density and molar volume of molten GdCl₃-NaCl and GdCl₃-KCl binary mixtures // Russian metallurgy (Metally). 2019. № 8. P. 838–841.

19. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь : Перм. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.

20. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1980. 323 с.

21. Присяжный В. Д., Кириллов С. А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. № 3. С. 82–90.

22. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. Vol. 130, № 1. P. 30–37.

23. Sangster J., Pelton A. D. Thermodynamic calculation of phase diagrams of 60 common-ion ternary systems with ordinary ions containing cations Li, Na, K, Rb, Cs and anions F, Cl, Br, I // J. Phase Equilibria and Diffusion. 1991. Vol. 12, iss. 5. P. 511–537.

24. Sangster J., Pelton A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of 70 binary alkaline-halide systems containing common ions // J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 16, № 3. P. 509–561.

25. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 340 с.

26. Janz G. J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1988. Vol. 17. Supplement № 2. 319 p.

27. Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М., Данилушкина Е. Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2007. 148 с.

28. Бурчаков А. В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов : дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2016. 195 с.

29. Ганин Н. Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. 8-е изд., перераб. и доп. М. : ДМК Пресс, 2011. 320 с.

30. Kang J. 3D Stereo spatial phase diagram for typical complex ternary system // J. Kang. Material Sci. & Eng. 2019. Vol. 3, iss. 1. P. 38–40.

31. Гаркушин И. К., Чугунова М. В., Милов С. Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург : УрО РАН, 2011. 140 с.

32. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ. 1981. Вып. 10, ч. 2. 300 с.

33. Barin I., Platzki Z. Thermochemical data of pure substances. Weinheim ; New York : VCH, 1995. 1885 p.

34. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. М. : 1963. Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 1516–63. 502 с.

35. Посытайко В. И. Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.

36. Посытайко В. И., Васина Н. А., Грызлова Е. С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23, № 5. С. 1191–1194.

37. Козырева Н. А. Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей // Докл. РАН. 1992. Т. 325, № 3. С. 530–535.

38. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : СамГТУ. 1997. 308 с.

39. Артемов Н. А., Чижов П. С. Практическое руководство по выполнению рентгенофазового анализа минералов с использованием программных комплексов Crystallographica Search–Match и Siroquant. М. : МГУ, 2009. 52 с.

REFERENCES

1. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskie svoystva mnogokomponentnykh solevykh sistem* [Thermophysical properties of multi-component salt systems]. Moscow, Khimiia, 1984. 112 p. (in Russian).

2. Cherneeva L. I., Rodionova E. K., Martynova N. M. *Ental'piia plavleniia solevykh evtetik* [The enthalpy of melting of salt eutectic]. *Obzory po teplofizicheskim svoystvam veshchestv* [Reviews on the thermophysical properties of substances]. Moscow, Institute of High Temperatures of the USSR Academy of Sciences Publ., 1980, no. 3 (23). 56 p. (in Russian).

3. Ma L., Zhang C., Wu Yu., Lu Y. Comparative review of different influence factors on molten salt corrosion characteristics for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, vol. 235, article no. 111485. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>

4. Caraballo A., Galán-Casado S. Caballero Á., Serena S. Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis. *Energies*, 2021, vol. 14, article no. 1197. 15 p. <https://doi.org/10.3390/en14041197>

5. Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A. Molten Salt Storage for Power Generation. *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, vol. 93, no. 4, pp. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>

6. Yuan K., Shi J., Aftab W., Qin M., Usman A., Zhou F., Lv Y., Gao S., Zou R. Engineering the thermal conductivity of functional phase-change materials for heat energy conversion, storage, and utilization. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, article no. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>

7. Babaev B. D. High-temperature phase-shifting heat storage materials based on the Li,Na,Ca,Ba||F,MoO₄ system and their properties. *High Temp.*, 2014, vol. 52, no. 4, pp. 541. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14040038>

8. Verdieva Z. N., Verdiev N. N., Musaeva P. A. Sirieva Ya. N. Thermal accumulation based on eutectic salt systems made of halides and sulfates of alkaline earth metals. *Khimicheskaya termodinamika i kinetika: sb. materialov XI Mezhdunar. nauch. konf.* [Chemical Thermodynamics and Kinetics. Collection of materials of the XI International Scientific Conference]. Veliky Novgorod, Novgorod State University named after Yaroslav the Wise Publ., 2021, pp. 51 (in Russian).

9. *Khimicheskie istochniki toka: spravochnik. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina* [Korovin N. V.,

Skundin A. M., eds. Chemical current sources: A reference book]. Moscow, MEI Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

10. Korovin N. V. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energy]. Moscow, Energoatomizdat, 1991. 264 p. (in Russian).

11. Batalov N. N. High-temperature electrochemical energy. Successes and challenges. *XI Mezhdunar. konf. po fiz. khimii i elektrokhemii rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov: Tez. dokl.* [XI International Conference on Physics. Chemistry and Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes: abstracts of reports]. Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 1998, vol. 1, pp. 3–4 (in Russian).

12. Masset P., Guidotti R. A. Review Thermal activated (thermal) battery technology Part II. Molten salt electrolytes. *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, pp. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>

13. Khokhlov V. A. On the Classification of Molten Salt Electrolytes. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010, vol. 2010, no. 2, pp. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>

14. Blinkin B. L., Novikov V. N. *Zhidkosolevye iadernye reaktory* [Liquid salt nuclear reactors]. Moscow, Atomizdat, 1978. 111 p. (in Russian).

15. Delimarskii Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaya khimiya ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kiev, Naukova dumka, 1988. 192 p. (in Russian).

16. Babikov L. G., Baranov M. V., Beketov A. R., Vasin B. D., Volkovich V. A., Desyatnik V. N., Kazantsev G. N., Katyshev S. F., Raspopin S. P., Skibav O. V., Trifonov I. I., Trifonov K. I. Katyshev Sergei Filippovich. *Topливо energeticheskogo reaktora na bystrykh neitronakh s aktivnoi zonoii v vide solevogo rasplava dlia konversii toriia-232 v uran-233* [A fast neutron fuel and energy reactor with a salt melt core for the conversion of thorium-232 to uranium-233], Patent RF no. 2577756, 2016 (in Russian).

17. Trifonov K. I., Zabotin I. F., Katyshev S. F., Nikiforov A. F. Electrical conductivity of melts of mixtures of gadolinium trichloride with sodium and potassium chlorides. *Rasplavy* [Melts], 2017, no. 6, pp. 512–515 (in Russian).

18. Trifonov K. I., Zabotin I. F., Krotov V. E., Nikiforov A. F. Density and molar volume of molten GdCl₃–NaCl and GdCl₃–KCl binary mixtures. *Russian metallurgy (Metally)*, 2019, no. 8, pp. 838–841.

19. Garkushin I. K. The application of salt, oxide-salt and oxide compositions in technology. In: *Termicheskii analiz i fazovye ravnovesiia* [Thermal analysis and phase equilibria]. Perm, Perm State University Publ., 1984, pp. 101–111 (in Russian).
20. Delimarskii Yu. K. *Khimiia ionnykh rasplavov* [Chemistry of ionic melts]. Kiev, Nauk. dumka, 1980. 323 p. (in Russian).
21. Prisiazhnyi V. D., Kirillov S. A. Chemical processes in molten salt media. *Ionnye rasplavy* [Ionic melts], 1975, no. 3, pp. 82–90 (in Russian).
22. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, vol. 130, no. 1, pp. 30–37.
23. Sangster J., Pelton A. D. Thermodynamic calculation of phase diagrams of 60 common-ion ternary systems with ordinary ions containing cations Li, Na, K, Rb, Cs and anions F, Cl, Br, I. *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 1991, vol. 12, iss. 5, pp. 511–537.
24. Sangster J., Pelton A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of 70 binary alkaline-halide systems containing common ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 3, pp. 509–561.
25. Minchenko V. I., Stepanov V. P. *Ionnye rasplavy: uprugie i kalorimetricheskie svoistva* [Ionic melts: Elastic and calorimetric properties]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2008. 340 p. (in Russian).
26. Janz G. J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts. *J. of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, vol. 17, supplement no. 2. 319 p.
27. Garkushin I. K., Kondratiuk I. M., Dvorianova E. M., Danilushkina E. G. *Analiz, prognozirovanie i eksperimental'noe issledovanie riadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov* [Analysis, forecasting and experimental investigation of a series of systems made of halides of alkaline and alkaline earth elements]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2007. 148 p. (in Russian).
28. Burchakov A. V. *Modelirovanie fazovogo kompleksa mnogokomponentnykh sistem s uchastiem khromatov i galogenidov shchelochnykh metallov: dis. kand. khim. nauk* [Modeling of the phase complex of multicomponent systems involving chromates and alkali metal halides]. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Samara, 2016. 195 p. (in Russian).
29. Ganin N. B. *Proektirovanie i prochnostnoi raschet v sisteme KOMPAS-3D V13. 8-e izd., pererab. i dop.* [Design and strength calculation in the COMPAS-3D V13. 8th ed., revision. and add.]. Moscow, DMK Press, 2011. 320 p. (in Russian).
30. Kang J. 3D Stereo spatial phase diagram for typical complex ternary system. *J. Kang. Material Sci. & Eng.*, 2019, vol. 3, iss. 1, pp. 38–40.
31. Garkushin I. K., Chugunova M. V., Milov S. N. *Obrazovanie nepreryvnykh riadov tverdykh rastvorov v troinykh i mnogokomponentnykh solevykh sistemakh* [Formation of continuous rows of solid solutions in ternary and multicomponent salt systems]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2011. 140 p. (in Russian).
32. *Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik. Pod red. V. P. Glushko* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Guide]. Moscow, VINITI, 1981. Iss. 10, ch. 2. 300 p. (in Russian).
33. Barin I., Platzki G. Thermochemical data of pure substances. Weinheim, New York, VCH, 1995. 1885 p.
34. Radishchev V. P. *Mnogokomponentnye sistemy* [Multicomponent systems]. Moscow, 1963. Dep. v VINITI AN SSSR [Dep. in the VINITI of the USSR Academy of Sciences], № 1516–63. 502 p. (in Russian).
35. Posypaiko V. I. *Metody issledovaniia mnogokomponentnykh sistem* [Research methods for multicomponent systems]. Moscow, Nauka, 1978. 255 p. (in Russian).
36. Posypaiko V. I., Vasina N. A., Gryzlova E. S. Conversion method for the study of multicomponent mutual salt systems. *Dokl. AN SSSR* [Dokl. USSR Academy of Sciences], 1975, vol. 23, no. 5, pp. 1191–1194 (in Russian).
37. Kozyreva N. A. Matrices of conversion figures of five-component reciprocal systems of 9 salts. *Dokl. RAN*, 1992, vol. 325, no. 3, pp. 530–535 (in Russian).
38. Trunin A. S. *Kompleksnaia metodologiia issledovaniia mnogokomponentnykh sistem* [Comprehensive methodology for the study of multicomponent systems]. Samara, SamGTU Publ., 1997. 308 p. (in Russian).
39. Artemov N. A., Chizhov P. S. *Prakticheskoe rukovodstvo po vypolneniju rentgenofazovogo analiza mineralov s ispol'zovaniem programmykh kompleksov Crystallographica Search-Match i Siroquant* [A practical guide to performing X-ray phase analysis of minerals using the Crystallographica Search-Match and Siroquant software packages]. Moscow, Moscow State University Publ., 2009. 52 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.04.2024; одобрена после рецензирования 10.05.2024; принята к публикации 10.06.2024
The article was submitted 10.04.2024; approved after reviewing 10.05.2024; accepted for publication 10.06.2024