

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

### $\text{NaVO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ И $\text{KVO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$

*Чуриков А.В., Запис К.В., Храмов В.В.*

Саратовский государственный университет

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Конечный продукт разряда низкотемпературного топливного элемента использующего в качестве топлива концентрированные водно-щелочные растворы борогидридов натрия и калия по составу относится к трехкомпонентным системам  $\text{NaOH--NaVO}_2\text{--H}_2\text{O}$  или  $\text{KOH--KVO}_2\text{--H}_2\text{O}$ . С технологической точки зрения разряженное топливо должно быть жидким, поскольку образующиеся твердые осадки частично разрушают пористую структуру электродов и ухудшают работу топливного элемента в целом. В связи с этим важным является поиск составов систем  $\text{NaVO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KVO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  максимально концентрированных и предельно гомогенизированных.

В настоящей работе проведены исследования температурной трансформации диаграмм растворимости трехкомпонентных систем  $\text{NaVO}_2+\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KVO}_2+\text{KOH}+\text{H}_2\text{O}$ , изучены закономерности изменений составов твердых фаз и составов смесей, соответствующих точкам невариантного равновесия при температурах 10, 25, 50°C.

При переходе  $-10^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$  происходит закономерная трансформация фазовой диаграммы  $\text{NaVO}_2+\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}$ . Области существования многоводных кристаллогидратов  $\text{NaVO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  при повышении температуры сокращаются за счет передвижения перитонических точек вдоль линии ликвидуса в направлении от эвтонической точки к боковым сторонам треугольника. При 50°C уже не обнаруживается заметного поля кристаллизации гидрата  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который плавится приблизительно при 50°C. Одновременно возникают поля кристаллизации новых твердых фаз, содержащих меньше воды: гидрата  $\text{NaVO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и безводной соли  $\text{NaVO}_2$ . При этом появляются новые перитонические точки и перитонические треугольники, «отпочковывающиеся» от эвтектической точки и также движущиеся при повышении температуры в направлении от центра диаграммы к ее боковым сторонам.

При переходе  $-10^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$  в трехкомпонентной «калиевой» системе основные трансформации составов жидких и твердых фаз осуществляются при более низких температурах от  $-10$  до  $10^\circ\text{C}$ . При увеличении температуры до  $10^\circ\text{C}$  в системе исчезает поле кристаллизации льда, значительно увеличивается гомогенная область, а также

существенно изменяется состав твердых фаз: при  $-10^{\circ}\text{C}$  кристаллизуются лед,  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KVO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KVO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ , в то время как при  $10^{\circ}\text{C}$  кристаллизуется лишь безводный  $\text{KOH}$  и  $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ . Дальнейшее повышение температуры не оказывает значительного влияния на растворимость твердых компонентов. Тогда как в «натриевой» системе наблюдается иная картина, растворимость компонентов и состав кристаллизующихся фаз меняются на протяжении всего исследованного температурного диапазона  $-10 \div 50^{\circ}\text{C}$ .

Интересной особенностью системы  $\text{KOH}\text{--}\text{KVO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур  $10 - 50^{\circ}\text{C}$  является примерное постоянство суммарной растворимости при движении вдоль линии ликвидуса справа налево вплоть до  $\approx 35\%$   $\text{KOH}$ . Она составляет около  $40 - 45\%$ . Слабая температурная зависимость растворимости также представляет ценность с практической точки зрения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П183).*

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $\text{OH}^-$ - ИОНА НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОГИДРИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*Чуриков А.В., Запис К.В., Гамаюнова И.М., Храмков В.В.*

Саратовский государственный университет  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, ул. 83

Гидролиз  $\text{BH}_4^-$ -иона является нежелательным процессом в борогидридных топливных элементах (ТЭ) прямого действия, приводя к потере запасенного водорода. В то же время в ТЭ непрямого и смешанного действия контролируемый и регулируемый гидролиз борогидрида является одной из рабочих стадий. Поэтому весьма актуальным является изучение влияния на стабильность борогидрид-иона температуры и рН среды.

В работе проведены исследования гомогенных (жидких) топливных смесей, различающихся концентрацией щелочи. Смеси хранились при фиксированной температуре (набор температур, начиная с  $50^{\circ}\text{C}$  и выше), периодически производился отбор проб анализируемых на содержание борогидрида.

Как показали исследования, стабильность раствора уменьшается с уменьшением щелочности, причем это происходит тем быстрее, чем выше температура. Между самой «медленной» и самой «быстрой» изу-